



Développement de vitrages organiques et hybrides à base de réseaux interpénétrés de polymères pour la protection des biens culturels

Mickael Berrebi

► To cite this version:

Mickael Berrebi. Développement de vitrages organiques et hybrides à base de réseaux interpénétrés de polymères pour la protection des biens culturels. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Cergy Pontoise, 2015. Français. NNT : 2015CERG0783 . tel-01206444v2

HAL Id: tel-01206444

<https://hal.science/tel-01206444v2>

Submitted on 22 Aug 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Doctorale : Sciences et ingénierie

THÈSE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE CERGY-PONTOISE

Spécialité : Science des matériaux

Développement de vitrages organiques et hybrides à base de réseaux interpénétrés de polymères pour la protection des biens culturels

Présentée par

Mickaël BERREBI

**Laboratoire de Physicochimie des polymères et des interfaces, EA 2528, UCP
Centre de Recherche sur la Conservation, USR 3224, MNHN**

Soutenue le 15 juin 2015 devant le jury composé de :

Pr. Nathalie STEUNOU, Professeur – ILV, Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines

Dr. Daniel GRANDE, Directeur de Recherche CNRS, ICMPE

Pr. Thierry LALOT, Professeur – CRPBC, Université Paris 1 Panthéon Sorbonne

Dr. Isabelle FABRE-FRANCKE, MCF – LPPI, Université de Cergy-Pontoise

Pr. Bertrand LAVÉDRINE, Professeur – Muséum national d'histoire naturelle

Pr. Odile FICHET, Professeur – LPPI, Université de Cergy-Pontoise

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Encadrante

Co-directeur

Co-directrice

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier les professeurs Odile Fichet du Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces et Bertrand Lavédrine du Centre de Recherche sur la Conservation des Collections pour avoir dirigé et m'avoir permis de mener à bien ces travaux de thèse. Les conseils prodigués tout au long de ces années ont toujours été de grande qualité et je vous suis très reconnaissant d'avoir pu profiter de votre expérience.

Je souhaite aussi remercier tout particulièrement Isabelle Fabre-Francke, Maitre de Conférences au LPPI, pour m'avoir encadré et encouragé durant ces années. Merci pour ces nombreuses discussions scientifiques, ta disponibilité et tes conseils.

Je remercie également chaleureusement le professeur Frédéric Vidal, directeur du LPPI, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire ainsi que le LABEX PATRIMA, à travers la Fondation des Sciences du Patrimoine, pour le financement de cette thèse.

Je désire exprimer ma reconnaissance à Madame Nathalie Steunou et Monsieur Daniel Grande pour avoir accepté de juger ce travail, ainsi qu'à Monsieur Thierry Lalot pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie tous les membres des deux laboratoires avec lesquels j'ai eu la chance de travailler :

Les membres du CRCC pour m'avoir si bien accueilli chaque fois que j'y passais. Leur aide a également été précieuse pour moi.

Les membres du LPPI avec lesquels j'ai eu l'occasion de beaucoup discuter, qu'ils soient professeurs, maître de conférences, doctorants ou bien stagiaires. Il y avait toujours une porte ouverte pour moi, merci pour votre sympathie, votre temps et votre bonne humeur. Certains d'entre vous sont devenus bien plus que des collègues alors merci aux « anciens » Nico, Ali, Alex et Sarah, à ma « promo » Chacha, Seb, Thomas et Adrien et à la « promo +1 », Poupin, Camille, AD et Arnaud. Merci de m'avoir supporté, sans vous cette thèse n'aurait pas été pareille !

Enfin un grand merci à ma famille et mes amis qui suivaient régulièrement mes aventures de thèse, à Sabrina, qui est devenue ma femme pendant la thèse et qui a dû me supporter également tous les jours et à ma fille Chloé, pour m'avoir tenu éveillé pendant les nuits de rédaction.

*« C'est par l'expérience que la science et l'art
font leur progrès chez les hommes »*

Aristote

Développement de vitrages organiques et hybrides à base de réseaux interpénétrés de polymères pour la protection des biens culturels

Mickaël BERREBI

Sommaire

Lexique	14
---------------	----

Introduction	16
---------------------------	-----------

Chapitre 1 : Réseaux Interpénétrés de Polymères PCR39[®] /PMMA

I-Les verres organiques couramment utilisés.....	22
---	-----------

I-1. Le PMMA.....	22
-------------------	----

I-2. Le Polycarbonate.....	22
----------------------------	----

II-Les combinaisons de PMMA et de Polycarbonates.....	23
--	-----------

II-1. Les mélanges.....	23
-------------------------	----

II-2. Copolymérisation	25
------------------------------	----

III-Les réseaux interpénétrés de polymères	27
---	-----------

III-1. Synthèse	27
-----------------------	----

III-2. Séparation de phases dans les RIPs	28
---	----

III-3. Le PMMA et le PCR39 [®] dans les RIPs.....	29
--	----

III-3.1. RIPs à base de PMMA	29
------------------------------------	----

III-3.2. Les différents RIPs à base de Polycarbonates.....	36
--	----

III-3.3. RIP Polycarbonate/PMMA	40
---------------------------------------	----

IV-Synthèse des RIPs PCR39[®]/PMMA	43
--	-----------

IV-1. Suivi de formation des réseaux PCR39 [®] et PMMA.....	43
--	----

IV-2. Suivi de la formation des RIPs PCR39 [®] /PMMA ₃	45
--	----

IV-3. Réactions secondaires	48
-----------------------------------	----

V-Caractérisations Physicochimiques des RIPs.....	51
--	-----------

V-1. Analyses thermomécanique	51
-------------------------------------	----

V-1.1. Effet de la composition.....	51
-------------------------------------	----

V-1.2. Effet de la densité de réticulation	53
--	----

V-2. Propriétés optiques	55
--------------------------------	----

V-2.1. Effet de la composition des RIPs PCR39 [®] /PMMA	55
--	----

V-2.2. Effet de l'épaisseur des matériaux	57
---	----

V-3. Résistance à la rayure	58
V-3.1. Test de Wolff-Wilborn	58
V-3.2. Micro-Visio-Scratch.....	60
V-3.3. Etude de l'endommagement	64
V-4. Résistance aux solvants	65
Conclusion	68

Chapitre 2 : Vieillissement des RIPs PCR39[®] /PMMA

I- Etude bibliographique sur le vieillissement des matériaux à base de PMMA et de polycarbonate	74
I-1. Vieillissement photochimique du PMMA :	74
I-2. Vieillissement des Polycarbonates.....	82
I-2.1. Le polycarbonate de bisphénol-A (PCBA) :	82
I-2.2. Le poly(diéthylène glycol bisallylcarbonate) (PCR39 [®])	85
I-3. Vieillissement photochimique des Réseaux Interpénétrés de Polymères	90
II- Etude du vieillissement des RIPs PCR39[®] /PMMA :	94
II-1. Vieillissement artificiel :	94
II-1.1. Effet de la composition des RIPs.....	95
II-1.4. Influence du taux de réticulation.....	104
II-2. Vieillissement Naturel	107
II-2.1. Réseaux simples de PCR39 [®] et de PMMA	107
II-2.2. RIPs et effet de la composition	112
Conclusion	114

Chapitre 3 : Réalisation de Réseaux Interpénétrés de Polymères Hybrides : PCR39[®] /PMMA hybride

I-Les matériaux hybrides : état de l'art	120
I-1. Matériaux hybrides à base de PMMA.....	121
I-1.1. Synthèses et propriétés mécaniques et thermiques	121

I-1.2. Propriétés anti-abrasive.....	127
I-2. Matériaux hybrides à base de Polycarbonate	131
II-Choix et fonctionnalisation de nanoparticules de SiO₂	134
II-2. Caractérisations des nanoparticules commerciales	134
II-3. Influence du pH sur la fonctionnalisation	136
II-3.1. Milieu alcoolique acide	137
II-3.2.Fonctionnalisation en milieu alcoolique neutre	140
III-Synthèse et caractérisation des matériaux PMMA-SiO₂-MPTS	146
III-1. Synthèse des réseaux PMMA-SiO ₂ -MPTS	146
III-2. Caractérisation Mécanique	148
III-3.Masse entre nœuds de réticulation.....	149
IV-Réseaux Interpénétrés de Polymères PCR39®/PMMA-SiO₂	152
IV-1.Synthèse séquentielle et caractérisation des RIP PCR39®/PMMA-SiO ₂	153
IV-2. Synthèse <i>in situ</i> et caractérisation des RIP PCR39®/PMMA-SiO ₂	155
IV-3. Effet de la composition des RIPs.....	157
IV-4. Résistance à la rayure	160
IV-4.1. Réseau de PMMA-SiO ₂	160
IV-4.2. RIP PCR39®/PMMA-SiO ₂	161
Conclusion	162

Chapitre 4 : Développement d'un capteur de rayonnements UV intégré aux RIPs PCR39® /PMMA

I-Les capteurs de rayonnements UV	169
I-1. Les capteurs à transduction électrique.....	169
I-2. Les capteurs à transduction optique	171
II-Capteur tout organique.....	176
II-1. Les réseaux PCR39® et PMMA	176
II-2. Le 9,10 diphénylanthracène	179
II-2.1. Caractérisation des matériaux.....	179
II-2.2. Vieillissement du 9,10 diphénylanthracène dans les RIPs.....	185

III-Capteur hybride : Oxyde de gadolinium dopé	188
III-1. Nanoparticules dopées au terbium	188
III-1.1. Purification des nanoparticules de $Gd_2O_3 : Tb$	188
III-1.2. Caractérisation des nanoparticules de $Gd_2O_3 : Tb$	190
III-1.3. Modification de la surface des nanoparticules de $Gd_2O_3 : Tb$	191
III-1.4. Synthèse d'un réseau PMMA luminescent	195
III-2. Nanoparticules dopées à l'euporium	196
III-2.1. Caractérisation et modification des nanoparticules	196
III-2.2. Synthèse de réseaux de polymères contenant les nanoparticules de $Gd_2O_3 : Eu$	198
Conclusion	199
 Conclusion générale	 204
 Annexe Chapitre 2	 208

Partie Expérimentale

I- Liste des réactifs et solvants	214
II- Synthèses des matériaux et des nanoparticules	215
II-1. Synthèse des réseaux simples	215
II-1.1. Réseaux simples de PCR39®	215
II-1.2. Réseau simple de PMMA	216
II-2. Synthèse des réseaux (semi-) interpénétrés PCR39®/PMMA _x	216
II-3. Synthèse de matériaux hybrides PCR39®/PMMA/SiO ₂	217
II-3.1. Fonctionnalisation de nanoparticules de SiO ₂ par le MPTS	217
II-3.2. Synthèse du PMPTS	218
II-3.3. Synthèse du PolyMPTS	218
II-3.4. Préparation de la solution de MMA-SiO ₂ -MPTS	218
II-3.5. Synthèse de réseaux de PMMA hybride	219
II-3.6. Synthèse <i>in situ</i> de RIP PCR39®/PMMA hybride	219

II-3.6. Synthèse <i>séquentielle</i> de RIP PCR39®/PMMA hybride	219
II-4. Synthèse de matériaux « capteur » tout organique : PCR39®/PMMA/DPA	220
II-5. Synthèse de matériaux « capteur » hybrides à base de lanthanide.....	220
II-5.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de lanthanide dopées	220
II-5.2. Fonctionnalisation des nanoparticules de Gd ₂ O ₃ dopées par le MPTS	221
II-5.4. Synthèse du réseau PMMA contenant les nanoparticules de Gd ₂ O ₃ -MPTS .	221
III- Techniques d'analyse	221
III-1. Suivi de la formation des réseaux par spectroscopie FTIR	221
III-2. Extraction des réseaux	223
III-3. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	224
III-4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	224
III-5. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)	224
III-6. Spectroscopie UV-visible.....	225
III-7. Spectroscopie de fluorescence.....	225
III-8. Analyse en Diffusion Statique de la Lumière (DLS)	225
III-9. Vieillissement des matériaux	225
III-10. Test de résistance aux rayures.....	226
III-10.1. Test de Wolff-Wilborn	226
III-10.2. Test du Micro-Visio-Scratch (MVS)	227
III-11. Test de résistance aux solvants.....	228
III-12. Analyse MET.....	229

Lexique

ATR : Réflexion totale atténuée

ATRP : Polymérisation radicalaire par transfert d'atome

CA : Acétate de cellulose

CAB : Acétobutyrate de cellulose

CR39® : Diéthylène glycol de bis-allyle carbonate

DCP : Peroxyde de Dicumyle

DEG : Diéthylène glycol

DLS : Diffusion Statique de la Lumière

DMA : Analyse thermomécanique Dynamique

DMF : Diméthylformamide

DPA : 9,10 -diphénylanthracène

DSC : Analyse enthalpique différentielle

EGDM : Ethylène glycol diméthacrylate

HEMA : Méthacrylate d'Hydroxyéthyle

Mc : Masse entre nœuds de réticulation

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

MMA : Méthacrylate de méthyle

mol% : Pourcentage molaire

MPTS : 3-(méthacryloxy)propyl-triméthoxysilane

NpSiO₂ : Nanoparticules de SiO₂

NR : Caoutchouc naturel

PC : Polycarbonate

PCBA : Polycarbonate de Bisphénol A

PCDH : Peroxydicarbonate de dicyclohexyle

PCR39® : Poly(diéthylène glycol de bis-allyle carbonate)

PCU : Poly(Carbonate Uréthane)

PDI : Indice de polydispersité

PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)

POB : Peroxyde de benzoyle

PU : PolyUréthane

PPO : Poly(oxyde de phénylène)

PVC : Poly(chlorure de vinyle)

RAFT : Transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation

RIP : Réseau Interpénétré de Polymères

Semi-RIP : Réseau semi-interpénétré de Polymères

S_{Spé} : Surface spécifique

T α : Température de relaxation mécanique α

T_g : Température de transition vitreuse

TGA : Analyse thermogravimétrique

wt% : Pourcentage en masse

Introduction

L'une des principales problématiques du patrimoine culturel est sa préservation, l'objectif étant de le sauvegarder pour garantir son accessibilité aux générations présentes et futures. La conservation englobe la conservation curative et la conservation préventive. Cette dernière est définie par le comité pour la conservation du Conseil international des musées (ICOM-CC)¹ comme « *L'ensemble des mesures et actions ayant pour objectif d'éviter et de minimiser les détériorations ou pertes à venir [...]. Ces mesures et actions sont indirectes, elles n'interfèrent pas avec les matériaux et structures des biens. Elles ne modifient pas leur apparence* ».

L'action du temps sur les œuvres peut, bien sûr, être ralentie par le contrôle de la température et de l'humidité. Cependant les biens culturels, devant être accessibles, sont donc exposés et c'est souvent la lumière - dont en particulier les rayonnements UV qu'elle contient- qui est le facteur majeur d'altération des œuvres.

Le jaunissement et l'apparition de craquelures sont bien souvent la conséquence de l'exposition aux UV sur les œuvres vernies^{2,3}. Les vitrages se sont révélés être des solutions souvent efficaces pour protéger contre l'action de la lumière et des manipulations. Ils existent sous plusieurs formes. La plus courante est la vitrine englobant la totalité de l'œuvre d'art ou placée devant cette dernière. La protection peut également faire partie intégrante de l'œuvre sur laquelle elle est collée directement (i.e. : montage DIASEC®, pour les photographies). Toutefois, certains de ces vitrages restent fragiles et sont endommagés lors de nettoyages successifs qui provoquent l'apparition de rayures⁴. Elles altèrent alors la vision de l'œuvre. Le développement de vitrages ayant des propriétés particulières et spécifiques est donc nécessaire.

Un vitrage idéal doit bien sûr être parfaitement transparent, mais aussi posséder des propriétés antireflet, antistatique, anti UV, anti rayure et être résistant aux solvants pour répondre aux attentes du domaine de la conservation préventive. Ainsi, les verres inorganiques sont couramment utilisés pour leurs propriétés anti-rayures. Toutefois, leur faible résistance aux chocs ainsi que leur poids élevé ($2,5 \text{ g.cm}^{-3}$) en font un matériau peu utilisé dans l'encadrement, notamment pour les œuvres de grandes dimensions. En cas de cassure, elles peuvent aussi provoquer la dégradation de l'œuvre à protéger⁵. Alternativement, des verres organiques, tels que des vitrages en poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA, ex : Plexiglas®), sont proposés. Ils résistent mieux aux chocs que les verres inorganiques et ils sont aussi environ deux fois plus légers. Néanmoins, sans traitements particuliers, ces matériaux sont également plus sensibles aux dégradations chimiques et

mécaniques. Les avantages et inconvénients des vitrages organiques et inorganiques sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des vitrages inorganique et organique

Type de vitrage	Avantages	Inconvénients
Inorganique	<ul style="list-style-type: none"> • Peu sensible à la rayure • Indéformable • Antistatique • Peu sensible au vieillissement (UV et chimique) 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible résistance aux chocs • Poids (densité élevée) • Ne protège pas efficacement des UV
Organique	<ul style="list-style-type: none"> • Léger (densité faible) • Résistant aux chocs 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible à la rayure • Sensible au vieillissement (UV) • Charge électrostatique

Un vitrage organique commercial développé par la société Tru Vue⁶, présente toutes les propriétés requises pour la protection du patrimoine grâce à son architecture multicouches. Néanmoins l'inconvénient de ce matériau reste son prix très élevé (environ 2000 € le m²), ce qui le rend inabordable pour de nombreux musées. D'autres solutions moins onéreuses peuvent être développées comme solution alternative aux matériaux de protection présents actuellement dans les musées et pour les particuliers.

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse, centré sur la conservation préventive, a été financé par le Labex PATRIMA sous la gouvernance de la Fondation des Sciences du Patrimoine. Cette fondation a pour but de structurer la recherche autour du patrimoine culturel matériel, suivant trois axes qui sont la connaissance du patrimoine, l'amélioration des techniques de diffusion des connaissances et l'amélioration des procédés de conservation et de restauration.

Nous nous sommes intéressés, dans le premier chapitre de ce manuscrit, à la réalisation d'un matériau polymère transparent présentant une meilleure résistance à la rayure et aux solvants que le PMMA, très largement utilisé dans les vitrages organiques. Pour cela, nous avons utilisé une architecture polymère particulière : les Réseaux Interpénétrés de Polymères (RIP) afin de combiner le PMMA à un second partenaire, le polycarbonate PCR39®. Ces nouveaux matériaux ont été caractérisés par diverses méthodes optiques, spectroscopiques et mécaniques. Leur vieillissement a ensuite été étudié dans le second chapitre. En effet, il est important de connaître le comportement de ces matériaux lorsqu'ils sont exposés à la lumière et, notamment, aux rayonnements UV. Nous avons donc étudié la photo-oxydation de chacun des réseaux composants le RIP, indépendamment, puis ensuite celle des architectures RIP. Des vieillissements artificiels et naturels ont été étudiés.

Le chapitre 3 présente la démarche appliquée pour l'amélioration des propriétés de surface, notamment l'anti-rayure, des RIPs PMMA/PCR39®. Pour cela, nous avons développé des nouveaux RIPs hybrides en insérant des nanoparticules de silice au sein du RIP précédent. Après avoir optimisé la synthèse puis la dispersion des nanoparticules dans le polymère, il a été possible de réaliser un ensemble de réseaux interpénétrés de polymères et d'étudier leurs propriétés.

Le dernier chapitre de ce manuscrit s'intéresse à la protection contre les UV. Pour cela, nous avons étudié la possibilité de développer un capteur intégré au vitrage précédent pouvant alerter de la présence d'UV. Plusieurs voies ont été envisagées dont l'introduction dans le RIP d'un composé organique luminescent, d'une part, puis de nanoparticules d'oxyde de lanthanide, d'autre part.

Chacun de ces chapitres est composé d'une partie bibliographique, suivie de la compilation de nos résultats. Enfin, nous avons choisi de placer la « partie expérimentale » en annexe de ce manuscrit.

Références bibliographiques

¹ ICOM-CC XV^{ème} Conférence triennale, **2008**, New Delhi.

² Herascu, N.; Simileanu, M.; Radvan, R. *Rom. Reports Phys.* **2008**, *60*, 95–103.

³ René De la Rie, E. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1228–1240.

⁴ Balcar, N.; Barabant, G.; Bollard, C.; Kuperholc, S.; Keneghan, B.; Laganà, A.; Van Oosten, T.; Segel, K.; Shashoua, Y. *Studies in Cleaning Plastic*, Lavédrine, B.; Fournier, A.; Martin, G eds., *Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections*. Paris, **2012**, 225-269.

⁵ Institut canadien de conservation. *Vitrage d'encadrement pour les œuvres sur papier*, Notes de l'iCC, n° 11/3, Ottawa, **1996**.

⁶ Stevenson, D,E.; Laumann, B.; Schaefer,J,M. Viratec Tru Vue Inc, WO9201557, **1992**, *Protective glazing and process for making the same*.

Chapitre 1 : Réseaux Interpénétrés de Polymères PCR39[®]/PMMA

I-Les verres organiques couramment utilisés

I-1. Le PMMA

Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est utilisé dans des domaines très variés comme la médecine, les lentilles optiques ou, la réalisation de verres organiques qui est le sujet de notre recherche. Commercialisé sous l'appellation Plexiglas, Altuglas ou encore Lucite, selon la société, il présente, en effet, de nombreux avantages favorisant son utilisation comme vitrage. Il possède un indice de réfraction de $1,491^1$, proche de celui du verre ($n = 1,522$)², une transparence supérieure à celle du verre et ce jusqu'à de grandes épaisseurs et il est également beaucoup plus léger (masse volumique de $1,18 \text{ g.cm}^{-3}$ contre $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$). Ainsi il remplace le verre inorganique pour les vitres de très grandes tailles et notamment celles des grands aquariums par exemple³. Ces vitrages peuvent aller jusqu'à 60 cm d'épaisseur tout en conservant leur transparence. De plus ces vitres résistent à l'énorme pression engendrée par les volumes d'eau. Toutefois l'inconvénient majeur de ce polymère reste sa grande sensibilité à la rayure. Il est alors indispensable de le traiter afin de palier ce défaut et améliorer de façon générale ses propriétés de résistance de surface. Pour cela plusieurs solutions existent. La solution industrielle la plus courante consiste à réaliser des structures dites multicouches. Les plaques de PMMA sont alors recouvertes en surface d'une ou plusieurs couches inorganiques, souvent à base d'oxydes métalliques. Ainsi, à titre d'exemple, des couches d'oxyde de silice ou de titane peuvent être déposées sur le PMMA afin d'obtenir des propriétés optiques anti réfléchives et une meilleure résistance à l'abrasion⁴. Dans le domaine de la protection du patrimoine, pour l'encadrement, la société Tru Vue, l'un des leaders du marché⁵, commercialise une gamme de vitrage sous l'appellation Optium Museum Acrylic®. Ces vitrages sont composés d'une base acrylique sur laquelle plusieurs couches successives, de différents oxydes métalliques, tel que le ZnO, permettent d'obtenir des caractéristiques intéressantes : anti reflet, antistatique et résistance à l'abrasion.

I-2. Le Polycarbonate

Comme le PMMA, le polycarbonate s'est largement imposé comme un matériau de choix dans de nombreux domaines. Du fait de sa grande ténacité, il est utilisé notamment dans l'automobile, l'électronique ou encore dans la production de média optique (CD, DVD...). Il est également appliqué à la fabrication d'équipements médicaux et des verres de lunettes. La demande en polycarbonate en 2012 est estimée à 3,7 millions de tonnes dans le monde⁶.

Le polycarbonate de bisphénol A (PCBA) est le plus couramment utilisé, ce polymère linéaire est synthétisé par polyaddition du bisphénol A avec le phosgène⁷. Actuellement le phosgène est remplacé par le carbonate de diphenyle en raison de sa grande toxicité.

Le poly(diéthylène glycol de bis allyl carbonate) (noté PCR39® par la suite) est synthétisé à partir du diéthylène glycol de bis allyl carbonate (noté CR39®, pour Columbia Resin #39 de la société PPG) par polymérisation/réticulation radicalaire (Figure 1-A). Le PCR39® est notamment utilisé dans la fabrication de détecteurs nucléaires solides pour la dosimétrie des neutrons ou encore la surveillance du radon⁸. Un autre grand domaine d'application est la fabrication de lentilles optiques. En effet, il est plus léger ($d = 1,31 \text{ g.cm}^{-3}$) et plus résistant aux chocs que le verre crown utilisé actuellement pour sa transparence dans le domaine du visible et des infrarouges (transmission de 90% entre 350 et 2100 nm). Le PCR39® est également plus résistant à la rayure que le polycarbonate de bisphénol A⁹ ($d = 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$).

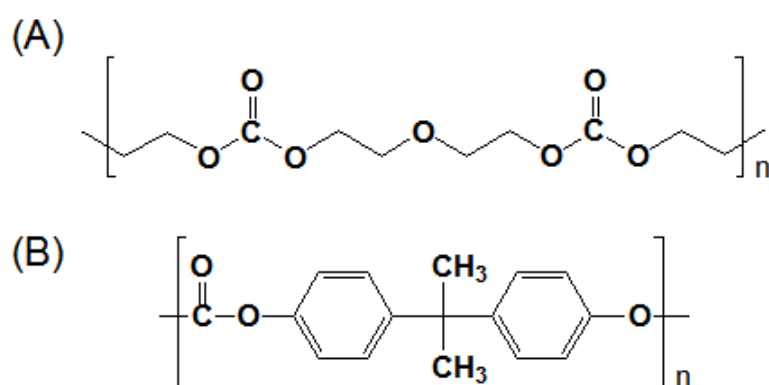


Figure 1 : Structures chimiques du (A) PCR39® et (B) Poly(carbonate de bisphénol A)

Dans le domaine de l'optique, le monomère CR39® a été copolymérisé avec différents monomères tels que des méthacrylates, des acrylates, des dérivés vinyliques ou autres monomères allyliques et des dérivés de type uréthane en vue d'améliorer les caractéristiques optiques^{10,11}.

II-Les combinaisons de PMMA et de Polycarbonates

En raison de leurs propriétés optiques exceptionnelles, le PMMA et les polycarbonates ont fait l'objet de nombreuses études afin de les combiner au sein d'un même matériau.

II-1. Les mélanges

Les mélanges de polymères se traduisent dans la majorité des cas par une séparation de phase macroscopique dans le matériau final. La thermodynamique permet d'expliquer cette incompatibilité. L'enthalpie libre des mélanges ΔG_m s'exprime comme :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

où ΔH_m et ΔS_m sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du mélange. Les polymères sont miscibles lorsque ΔG_m est négative. Or les masses molaires élevées des polymères contribuent à diminuer le terme entropique tandis que la variation d'enthalpie est souvent positive. Il en résulte, dans la plupart des cas, une enthalpie libre du mélange positive, qui explique l'apparition d'une séparation de phase à une plus ou moins grande échelle.

Des mélanges de PMMA et de polycarbonate de bisphénol A (PCBA) ont été étudiés¹². Des mélanges contenant entre 10 et 90% de PMMA ont été réalisés à l'état liquide à 250 °C. Les mesures en DSC et en DMA ont mis en évidence une séparation de phases caractérisée par la présence de deux Tg dont les valeurs sont légèrement décalées par rapport à celles du PCBA et du PMMA (respectivement de 150 et 104 °C). Ce décalage indique qu'une fraction du PMMA est mélangée au PCBA et vice versa. Des mesures d'élongation à rupture ont montré un allongement à la rupture 3 fois supérieur dans le mélange PCBA/PMMA (90/10) que sur le PCBA. Ce comportement est expliqué par une déformation plastique des inclusions de PMMA dans la matrice de PCBA.

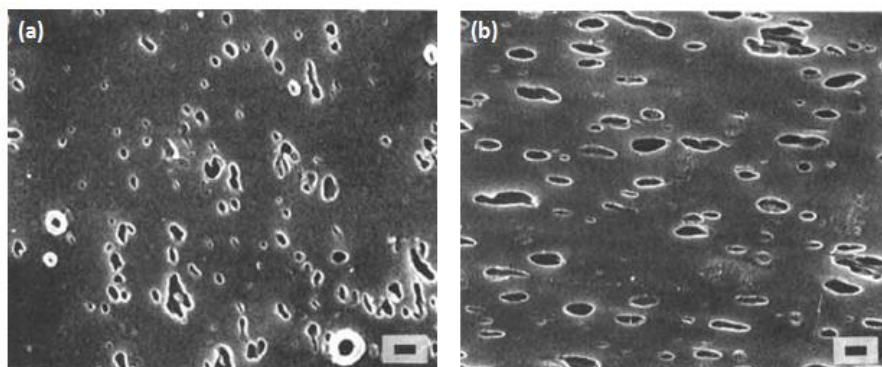


Figure 2 : Images MEB du mélange PCBA/PMMA (90/10) (a) non déformé et (b) déformé le long de la direction de déformation- barre d'échelle : 1 μm ¹²

En effet, les images MEB (Figure 2) montrent, avant déformation, des inclusions noires correspondant à la phase riche en PMMA dans une matrice PCBA plus claire. Après l'allongement, ces inclusions s'allongent suivant l'axe de déformation traduisant une déformation plastique.

Xu et Tjong ont étudié également des mélanges de PMMA et de PCBA¹³. Ces mélanges ont été réalisés avec une extrudeuse à double vis, en différentes proportions variant de 10 à 90% de PMMA, et à des températures comprises entre 220 et 240 °C. Les propriétés mécaniques des matériaux ainsi obtenus, notamment leurs mécanismes de déformations, ont été étudiées. Ces mélanges suivent le modèle de Heikens^{14,15}, c'est-à-dire que les contributions respectives du PMMA et du PCBA sont additives lors des déformations

élastiques, de cisaillement et de la fissuration à la contrainte d'allongement totale. Ainsi, alors que dans le PMMA et le mélange PCBA/PMMA 10/90, la fissuration est le mécanisme de déformation plastique dominant, dans le polycarbonate et le mélange PCBA/PMMA 90/10, les contraintes de cisaillement prédominent. Dans le mélange PCBA/PMMA 50/50, ces deux mêmes contraintes contribuent à l'élongation totale du matériau.

II-2. Copolymérisation

Contrairement au PCBA, le PCR39® peut, théoriquement, être combiné au PMMA via une copolymérisation radicalaire. Toutefois, lors de cette copolymérisation, il est difficile d'obtenir un copolymère statistique entre ces deux constituants¹⁰. En effet, les rapports de réactivité de deux monomères A et B sont définis comme :

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{et} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

Lorsque les valeurs de r_A et r_B sont égales à 1, un copolymère statistique est obtenu, alors que lorsque r_A et $r_B \ll 1$, un copolymère alterné est plutôt attendu. Plus les rapports sont éloignés, moins les monomères auront tendance à copolymériser. Ainsi, lors de la copolymérisation du MMA et du CR39® (à 60 °C avec 1% en masse de POB comme amorceur), Hill et al. ont mesuré des rapports de réactivité de respectivement $r_{\text{CR39}^\circ} = 0,032$ et $r_{\text{MMA}} = 32$. r_{MMA} étant très supérieur à 1 et r_{CR39° très inférieur à 1, le MMA a donc tendance à réagir préférentiellement avec lui-même en incorporant quelques motifs de CR39® jusqu'à sa consommation totale.

Lors de la copolymérisation radicalaire entre le MMA et le CR39®, Hill et al.¹⁰ ont également montré la disparition de l'effet de gel, généralement observé lors de la synthèse du PMMA, lorsque le CR39® est introduit dans des proportions massiques comprises entre 50 et 75%. Cet effet de gel correspond à une augmentation rapide de la viscosité du mélange, ce qui provoque une diminution de la vitesse de réaction et une conversion incomplète des monomères^{16,17,18}. De plus, le CR39® pouvant réticuler, un réseau est obtenu à environ 23% de conversion du CR39®. Le suivi des conversions des différents monomères a été réalisé par spectroscopie infrarouge en suivant la disparition des bandes caractéristiques des liaisons C=C (Figure 3).

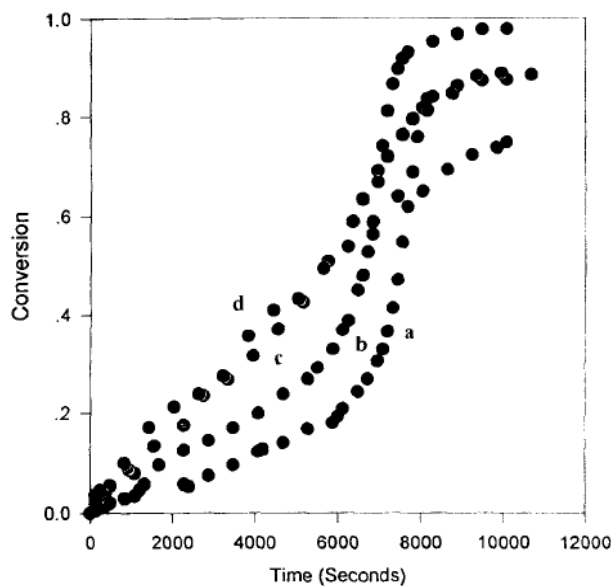


Figure 3 : Conversion du MMA en fonction du temps dans des mélanges MMA/CR39® (a) 100/0, (b) 75/25 (c) 50/50 et (d) 25/75

La figure 3 montre que pour un temps donné, la conversion du MMA est plus faible lorsque la proportion de CR39® augmente de 50 à 75% dans le mélange. Ceci a été expliqué par une augmentation de la viscosité du milieu. De surcroît, l'effet de gel disparaît. Néanmoins, à 25% de PCR39® la conversion atteint 100% tandis que pour le PMMA pur, à un temps identique, la conversion est d'environ 75%.

Dans la continuité de l'étude précédente, M.C.S Perrera¹⁹ a montré par analyse en RMN du solide la présence d'une séparation de phase lors de la copolymérisation du CR39® avec le MMA. Jusqu'à 80% de conversion, le mélange reste « homogène » puisque des domaines de l'ordre de 20-30 Å sont détectés alors qu'à conversion complète une séparation de phase a lieu.

Les voies « classiques », telles que le simple mélange ou la copolymérisation, ne permettent donc pas d'obtenir un matériau homogène combinant le PMMA et un Polycarbonate. Ainsi une séparation de phase, d'environ 1 µm, est observée dans les mélanges et il faut donc envisager une autre voie de synthèse. Les Réseaux Interpénétrés de Polymères (RIP) semblent être une solution potentielle pour obtenir des matériaux le plus homogène possible.

III-Les réseaux interpénétrés de polymères

Les réseaux interpénétrés de polymères (RIPs) sont définis selon Sperling²⁰ comme la combinaison d'au moins deux réseaux de polymères dans laquelle un des réseaux est synthétisé en présence de l'autre. Dans cette architecture, les polymères, réticulés indépendamment, sont enchevêtrés physiquement, sans qu'aucun nœud de réticulation chimique ne soit établi entre eux. Cela conduit à une miscibilité des polymères et à une stabilité de la morphologie du matériau dans le temps plus importantes que celles observées dans les simples mélanges. Le but de ce type d'architecture est généralement d'obtenir des matériaux présentant une combinaison des propriétés mécaniques des partenaires, une résistance accrue à la dégradation et éventuellement une synergie des propriétés par un choix judicieux de chacun des deux partenaires.

Les Réseaux Semi Interpénétrés de Polymères (semi-RIPs) diffèrent des RIPs par le fait qu'au moins un des polymères est linéaire et enchevêtré dans un réseau d'un ou plusieurs autres polymères.

III-1. Synthèse

Les RIPs peuvent être obtenus par différentes voies de synthèse. Deux techniques sont principalement décrites dans la littérature^{20,21}.

La première voie de synthèse est dite séquencée : un premier réseau de polymère est synthétisé puis il est gonflé avec les précurseurs du second réseau avant leur polymérisation et réticulation à l'intérieur du premier. Cette voie de synthèse permet notamment de préparer des RIPs dont les réseaux sont synthétisés selon un même mécanisme de polymérisation²². Cependant, l'étape de gonflement est limitée par l'affinité des précurseurs du second réseau avec le premier et toutes les compositions ne peuvent donc pas forcément être réalisées. Dans ce processus, le premier réseau forme généralement une phase continue²³. Cette méthode est toutefois difficilement applicable à l'échelle industrielle.

La seconde voie de synthèse est dite *in situ*, tous les précurseurs des deux réseaux sont mélangés dès le départ. Les synthèses des réseaux peuvent, ou non, être amorcées en même temps.

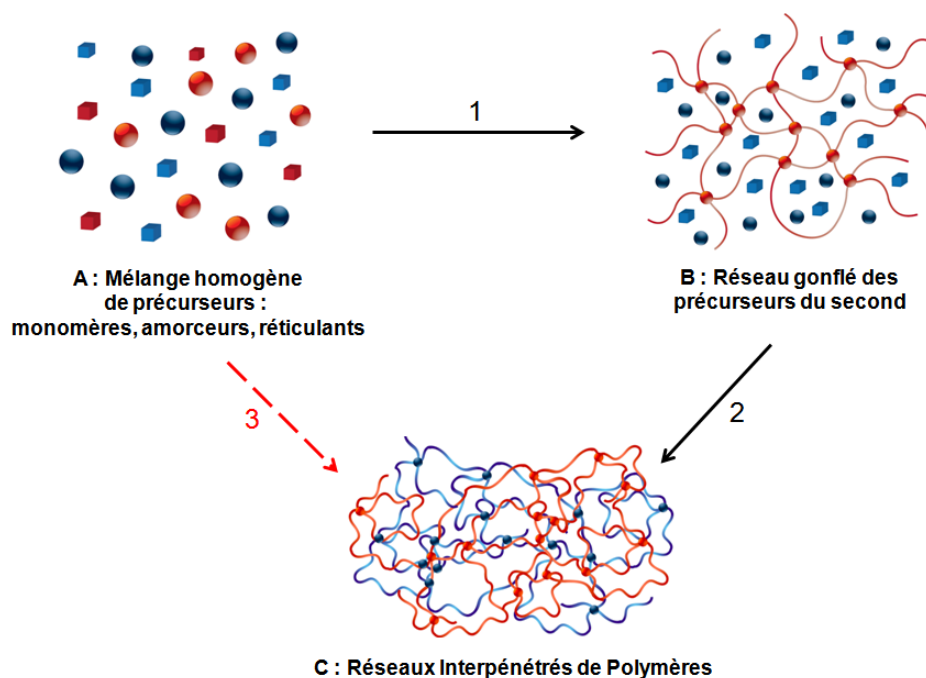


Figure 4 : Schéma de synthèse d'un RIP par voie *in situ* séquentielle (1-2) ou simultanée (3)

Pour cette voie de synthèse, il est alors préférable que les réseaux soient synthétisés suivant des mécanismes différents (polycondensation et polymérisation radicalaire, par exemple) afin d'éviter la formation d'un réseau de copolymère (ou co-réseau). Néanmoins, en contrôlant leur formation dans le temps, il est possible d'utiliser un même mécanisme de polymérisation pour les deux réseaux partenaires. Ainsi, des monomères ayant des rapports de réactivités très différents et dont la polymérisation serait déclenchée avec des amorceurs thermiques spécifiques, peuvent alors permettre de former des RIPs²².

III-2. Séparation de phases dans les RIPs

Lors de la formation des RIPs, des phénomènes de séparation de phases sont observés, mais à un degré moindre que pour les simples mélanges de polymères. Au cours de la réaction de formation des réseaux, une variation d'enthalpie libre est observée du fait de l'augmentation des masses molaires des molécules porteuses du centre actif : la démixtion apparaît. Une compétition entre cette séparation de phase (phénomène thermodynamique) et la vitesse de formation des réseaux (effet cinétique) qui s'oppose à la démixtion se met alors en place²¹. Ainsi plutôt qu'une séparation de phase macroscopique, des domaines de petites tailles, de l'ordre de 20 à 80 nm²⁰ sont généralement observés. La polymérisation/réticulation des deux composants en présence l'un de l'autre permet donc de réduire la séparation de phase entre les polymères et donc la taille des domaines. Plus ces derniers sont petits, plus le degré d'interpénétration au sein du RIP est important. Comme dans les simples mélanges de polymères, deux types de mécanisme de séparation de phase, dépendant généralement de la proportion en chacun des polymères, peuvent être observés dans un RIP. Ils conduisent à des morphologies différentes.



Figure 5 : Schéma des différentes morphologies des phases dans les RIPs (A) co-continuité et (B) phase dispersée

Lorsqu'un des réseaux est en faible proportion, la séparation de phase se met en place suivant un mécanisme dit de nucléation-croissance. Le RIP présente alors une morphologie de phases riches en polymère minoritaire dispersées (sous forme de nodules généralement) dans la matrice riche en polymère majoritaire (Figure 5-B). Par contre, lorsque les proportions entre les réseaux sont équivalentes, un mécanisme de décomposition spinodale se met en place et conduit à une morphologie de phases co-continues dans laquelle les phases riches en chacun des polymères sont continues sur tout le matériau (Figure 5-A). Cette dernière morphologie est la plus intéressante lorsque l'on souhaite combiner les propriétés des différents polymères associés.

Le PMMA et le PCR39[®] ont déjà été introduits dans des architectures de Réseaux Interpénétrés de Polymères. Le but étant d'obtenir un matériau présentant des propriétés mécaniques, chimiques ou encore optiques meilleures que celles de l'un ou l'autre des réseaux partenaires pris séparément.

III-3. Le PMMA et le PCR39[®] dans les RIPs

III-3.1. RIPs à base de PMMA

Les différentes associations avec le PMMA ont été listées dans le Tableau 2. Il apparaît alors clairement que les principales études qui ont été réalisées concernent, d'une part, l'effet de l'ordre de formation des réseaux sur la morphologie du RIP et, d'autre part, les propriétés mécaniques des matériaux obtenus.

Tableau 2 : Différentes architectures RIP ou Semi-RIP à base de PMMA

Partenaire Type de réseau	Composition massique	Solvant	Amorceur	Programme thermique	Propriétés étudiées	Réf.
Polyisobutylène (PIB) RIP	PIB : 10 à 90%	Toluène	PCDH (thermique)	6h à 40 °C 1h à 80 °C	Cinétique / Morphologie/ Tan δ et E'	25
PolyUréthane (PU) RIP	PU : 34%	/	BzIE (photoamorceur)	24h à Tamb	Cinétique/ordre de formation des réseaux Morphologie	24
PolyUréthane (PU) RIP	PU : 60 à 90%	/	AIBN (thermique)	15min à 60 °C 15h à Tamb 3h à 80 °C	Résistance à la traction / Elongation à rupture / Résistance thermique	27
PolyUréthane (PU) RIP	PU : 30 à 70%	/	AIBN (thermique)	18h à 60 °C	Résistance à la traction/ Elongation à rupture / Résistance à l'urine	28
PolyUréthane (PU) Semi-RIP (PMMA linéaire)	PU : 50 à 90%	/	POB (thermique)	24h à Tamb 12h à 80 °C	Résistance à la traction Stabilité thermique	29
Caoutchouc Naturel (NR) Semi-RIP	NR : 50 à 90%	/	Triganox 21S	22h à 80 °C	Résistance à la traction	26
Acétate de Cellulose (CA) RIP greffé	CA : 20, 50 et 80%	DMF DMI	DMIPA (photoamorceur)	3h à 20 °C 3h à 80 °C	Résistance à la traction Elongation à rupture	30
Poly(oxyde de phénylène) (PPO)	PPO : 20 à 90%	Toluène	POB (thermique)	24h à 80 °C 4h à 110 °C	Résistance à la rupture	31
Poly(Chlorure de vinyle) (PVC) Semi-RIP	PVC : 60 à 90%	/	POB (thermique)	Sous presse : 30min à 80 °C 5min à 160 °C 20min à 100 °C	Résistance à la rupture Dureté de surface	32
Poly(D,L-lactique) (PLA) RIP	PLA : 50%	/	AIBN (thermique)	20h à Tamb 2h à 65 °C 2h à 110 °C	Cinétique / Morphologie	56

III-3.1.1. Ordre de formation des réseaux et effets sur la morphologie

L'un des objectifs dans l'élaboration des réseaux interpénétrés de polymères est de limiter la séparation de phase entre les polymères lors de la synthèse. Ainsi le contrôle des vitesses relatives de réaction est un facteur important, les réseaux pouvant être formés séquentiellement ou simultanément. A titre d'exemple, J-M Widmaier²⁴ a étudié l'effet de l'ordre de formation des réseaux lors de la synthèse d'un RIP combinant un Polyuréthane (PU) réalisé à partir d'un polypropylène glycol et d'un polyisocyanate (Desmodur L75) basé sur le toluène diisocyanate (Figure 6) et le PMMA.

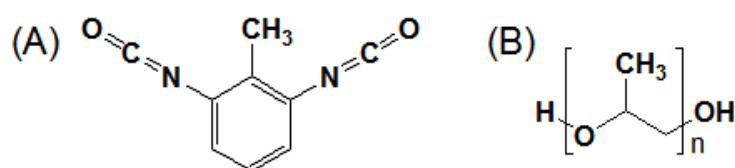


Figure 6 : Précurseurs du réseau polyuréthane (PU) : (A) Toluène diisocyanate et (B) Polypropylène glycol

La formation du réseau de PMMA a été déclenchée à différentes valeurs de conversion du réseau polyuréthane et la morphologie de la séparation de phase obtenue a ensuite été étudiée. Lorsque la polymérisation du MMA est simultanée ou suit de peu celle du PU, la séparation de phase est macroscopique, ce qui est confirmé par l'apparence blanchâtre ou voilée du matériau. Au contraire lorsque la polymérisation du MMA est amorcée au moment du point de gel du réseau PU ($\approx 70\%$ de conversion) la séparation de phase est largement limitée. Le matériau est alors transparent. Cette transparence n'est pas améliorée, voire est légèrement inférieure lorsque la formation du réseau de PMMA commence bien après la fin de celui de PU. Des résultats identiques ont été obtenus lors de la synthèse de RIPs Polyisobutylène / PMMA²⁵ (Figure 7).

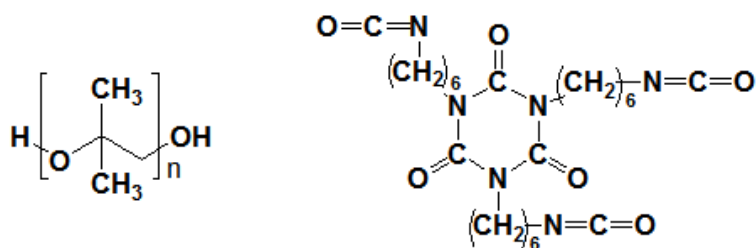


Figure 7 : Précurseurs du réseau de Polyisobutylène

La vitesse de formation du réseau de PMMA est modifiée en variant la quantité d'amorceur radicalaire (PCDH), le programme thermique restant identique, 40 °C pendant 6h et 1h à 80 °C. Le degré d'interpénétration le plus élevé est obtenu lorsque le réseau de polyisobutylène est formé en premier, c'est-à-dire pour une synthèse séquentielle. Par

contre, les RIPs présentent toujours deux phases comme le montre la détection de deux relaxations mécaniques en DMTA et l'imagerie AFM des matériaux (Figure 8).

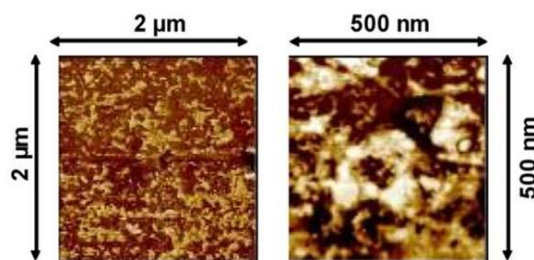


Figure 8 : Image AFM d'un RIP Polyisobutylène/PMMA (30/70)

Les domaines sombres représentent le PIB et les zone clairs le PMMA. L'analyse AFM montre alors que le PIB représente la matrice dans laquelle des nodules de PMMA sont dispersés.

III-3.1.2. Modification des propriétés mécaniques

Le PMMA a été combiné à des élastomères dans des architectures RIP ou Semi-RIP afin principalement de modifier certaines de ses propriétés mécaniques. Ainsi, M. M. Jayasuriya et D. J. Hourston²⁶ ont montré qu'il est possible d'améliorer sa contrainte à la rupture en introduisant du caoutchouc naturel linéaire dans un réseau PMMA (semi-RIP) (Figure 9).

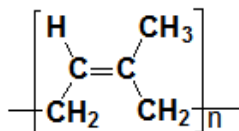


Figure 9: Formule du caoutchouc naturel

Toutefois, les analyses DMA ont montré qu'il existe toujours une séparation de phase entre les deux polymères caractérisée par la présence de deux relaxations mécaniques détectées à des Tg distinctes (Tableau 3). Dans les Semi-RIPs contenant 30% de PMMA, l'augmentation de la densité de réticulation du PMMA entraîne logiquement une augmentation de sa Tg, ce qui n'est pas observé pour des proportions supérieures (40-50%), en raison de l'amélioration du mélange avec le Caoutchouc naturel (NR). De surcroît, plus la quantité de PMMA augmente dans le RIP, plus la valeur de tan δ du NR diminue.

Tableau 3 : Tg et tan δ des semi-RIP NR/PMMA_{réticulé} avec différentes proportions de réticulant EGDM

Semi-RIP NR/PMMA _{réticulé}	Taux de réticulation du PMMA (%mol)	Tg du NR (°C)	Tan δ du NR	Tg du PMMA (°C)	Tan δ du PMMA
90/10	0,5	-48	1,8	/	/
90/10	1,5	-48	1,9	/	/
80/20	0,5	-46	1,8	/	/
80/20	1,5	-47	1,9	173	0,3
70/30	0,5	-46	1,4	160	0,3
70/30	1,5	-46	1,6	178	0,2
60/40	0,5	-46	1,1	159	0,3
60/40	1,5	-45	0,8	156	0,4
50/50	0,5	-48	0,7	154	0,4
50/50	1,5	-49	0,5	150	0,5

En effet, à ces proportions, la quantité de NR à l'interphase entre NR et PMMA augmente lorsque la densité de réticulation du PMMA augmente comme le montre l'analyse de DSC modulée (MDSC) (Tableau 4). Cette augmentation de NR à l'interface facilite la mobilité des chaînes de PMMA ce qui entraîne un abaissement de la Tg du PMMA.

Tableau 4 : Résultats de l'analyse MDSC des différents Semi-RIP NR/PMMA

Semi-RIP NR/PMMA _{réticulé}	Taux de réticulation du PMMA (%mol)	Résultats MDSC		
		Interphase (%)	Phase riche en NR (%)	Phase riche en PMMA (%)
70/30	0,5	25	8	12
70/30	1,5	31	18	3
50/50	0,5	30	20	16
50/50	1,5	28	27	0,5

Pour un semi-RIP NR/PMMA de composition donnée, l'augmentation de la densité de réticulation du PMMA conduit à l'augmentation de la contrainte à la rupture. Quelle que soit la composition, cette dernière est toujours plus élevée que celle du caoutchouc naturel (2 MPa). Elle dépend de la proportion de PMMA et elle augmente de 13 à 25 MPa lorsque la quantité de PMMA (réticulé avec 0,5% molaire d'EGDM) augmente de 10 à 50 wt% (Figure 10).

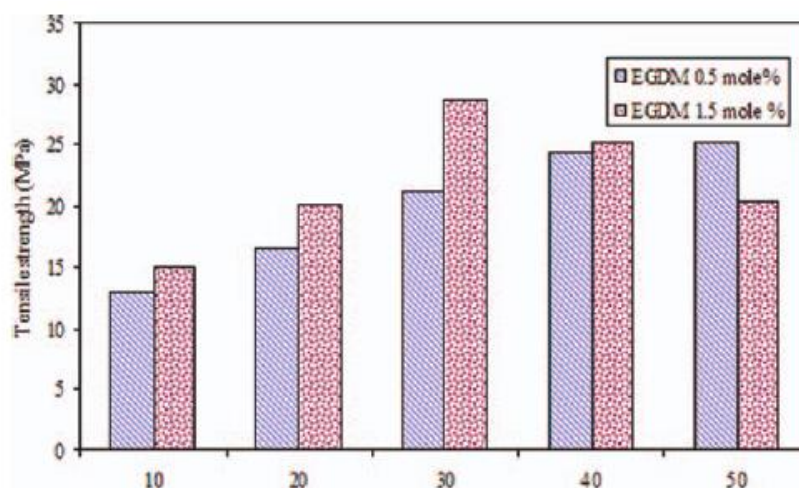


Figure 10: Contrainte à la rupture des Semi-RIP en fonction de la proportion massique en PMMA pour deux densités de réticulation différentes (rayures) 0,5% et (points) 1,5%

De la même manière, la résistance à la traction d'un PU peut être doublée lorsque du PMMA est ajouté à hauteur de 40% en masse²⁷ dans une architecture RIP PU/PMMA.

De nombreuses études ont été réalisées sur différents RIP PU/PMMA indiquant l'obtention de meilleures propriétés pour des applications données, comme une meilleure résistance à l'urine ou encore une plus grande stabilité thermique^{27,28,29}.

D. Aoki³⁰ a montré la possibilité de rendre compatible le PMMA avec l'acétate de cellulose (CA).

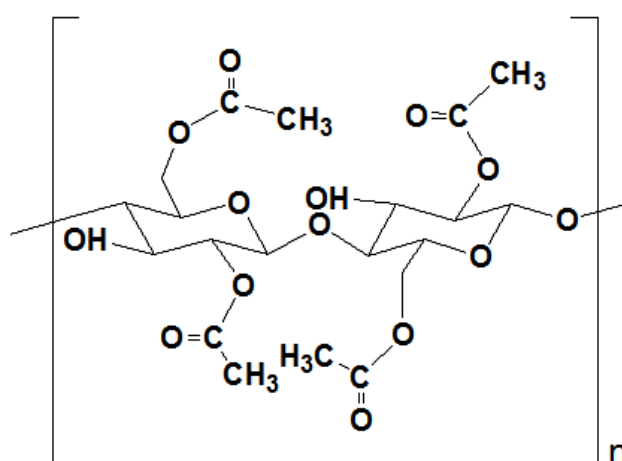


Figure 11 : Formule de l'acétate de cellulose

La formation de différents réseaux ou semi-RIP est rendue possible en modifiant l'acétate de cellulose avec des fonctions de type thiol par exemple. Elles permettent ainsi de réaliser du greffage entre les réseaux (Figure 12).

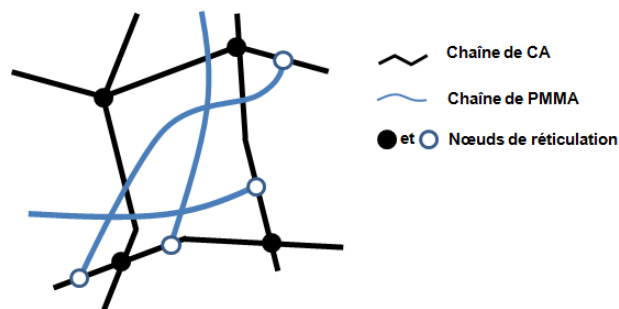


Figure 12 : Représentation schématique d'un RIP CA/PMMA greffé

Les analyses DMA montrent la présence de deux relaxations mécaniques α . Toutefois, la séparation de phase est réduite dans le RIP greffé comparée à celle du mélange physique entre CA et PMMA. De plus, l'allongement à la rupture du RIP CA-MA_{0,12}/PMMA#2 (0,12 représentant le degré de substitution des chaînes latérales avec un groupe thiol et #2 un rapport 50-50 entre CA et PMMA) est supérieur à celui des réseaux simples correspondants (Figure 13).

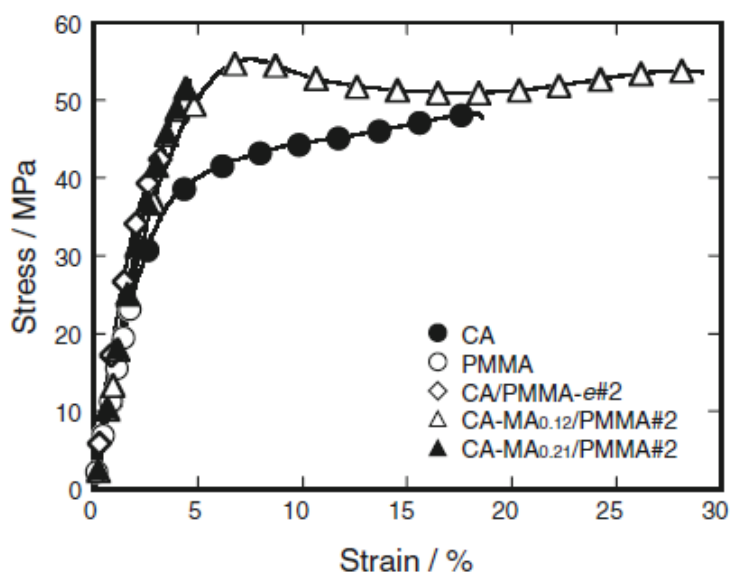


Figure 13 : Courbes de traction des réseaux simples CA et PMMA et des RIPs

De façon similaire, les propriétés de traction du poly(2,6-diméthyl-1,4-oxyde de phénylène) (PPO) (Figure 14) sont améliorées lorsqu'il est combiné avec le PMMA dans une architecture RIP³¹.

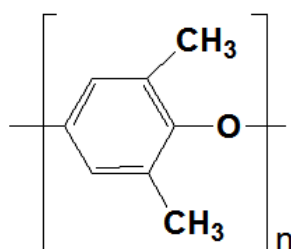


Figure 14 : Structure du Poly(oxyde de phénylène)

En effet, le RIP PPO/PMMA (80/20) a une résistance à la rupture maximale de 9530 psi contre 6200 et 4100 psi pour respectivement les réseaux simples de PPO et de PMMA. L'étude des Semi-RIPs correspondants (PMMA linéaire dans un réseau de PPO puis PPO linéaire dans un réseau PMMA) ne révèle pas d'améliorations significatives de cette propriété. Ainsi, lorsque ces deux polymères sont combinés dans une architecture RIP, une synergie de la résistance à la rupture est observée. De même, l'élongation à la rupture du poly(chlorure de vinyle) (PVC) augmente de 120% à 300% lorsqu'il est combiné à un réseau PMMA dans un semi-RIP PVC_{linéaire}/PMMA (90/10)³². Parallèlement, la dureté Shore D de ces semi-RIPs augmente de 40 pour le PVC linéaire à environ 60 shore D pour le Semi-RIP PVC_{linéaire}/PMMA (60/40). Inversement, dans les Semi-RIPs PMMA_{linéaire}/PVC_{réticulé} (Figure 15), la dureté diminue lorsque la proportion de PMMA augmente de 10 à 40%. Cela s'explique par le fait que le PVC réticulé a une dureté de surface bien plus élevée que le PMMA linéaire.

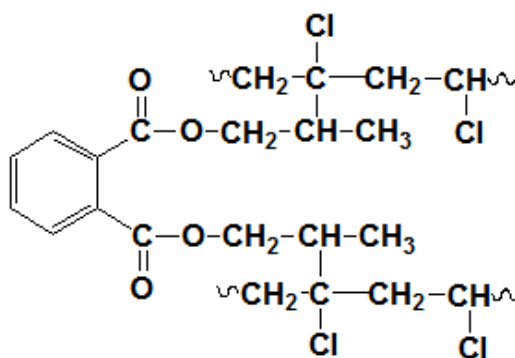


Figure 15 : Structure du PVC réticulé par le phtalate de diallyle

III-3.2. Les différents RIPs à base de Polycarbonates

De manière identique au PMMA, les Polycarbonates ont aussi fait l'objet de quelques études pour leur intégration au sein de Réseaux Interpénétrés de Polymères.

Tableau 5 : RIPs à base de polycarbonates

Partenaire Type de réseau	Composition massique	Solvant	Amorceur	Programme thermique	Propriétés étudiées	Réf.
PCR39®						
AcetoButyrate de Cellulose (CAB) RIP	CAB : 10 à 40%	/	POB (thermique)	1h à 60 °C 2h à 80 °C 2h à 100 °C	Cinétique / Morphologie Optique Résistance chimique	34
Polyuréthane (PU) RIP	PU : 10 à 30%	/	POB (thermique)	24h à 80 °C	Ordre de formation des réseaux - Morphologie	35
Poly(carbonate Uréthane)						
PMMA RIP	PCU : 30 à 90%	/	POB (thermique) DCP (thermique) POB/DMA	3 jours à 70 °C	Cinétique / Morphologie	36
PMMA RIP	PCU : 30 à 90%	Toluène	/	/	Cinétique / Morphologie Résistance à la traction - Allongement à rupture	37

Afin d'améliorer sa résistance à l'impact, J. Laskar et al ont synthétisé des RIPs PCR39®/Acétobutyrate de Cellulose (CAB)³³. Le réseau de CAB est formé en premier à 60 °C par addition des fonctions isocyanate du diisocyanate d'hexaméthylène avec les fonctions hydroxyles de la CAB. La formation du réseau de PCR39® est ensuite amorcée à 80 °C par le peroxyde de benzoyle. Ces RIPs sont synthétisés sans solvant (le CR39® solubilisant la CAB) dans une gamme de composition comprise entre (1 : 0,1) et (1 : 0,4). Ils sont transparents, ce qui a été confirmé par des mesures de turbidité à 460 nm inférieures à 0,15, ce qui, selon Sperling²⁰, traduit bien la transparence des matériaux. En comparaison le semi-RIP, dans lequel la CAB est linéaire, est opaque ce qui traduit une séparation de phase plus importante dans le Semi-RIP que dans le RIP ce qui est confirmé par les images MEB (Figure 16).

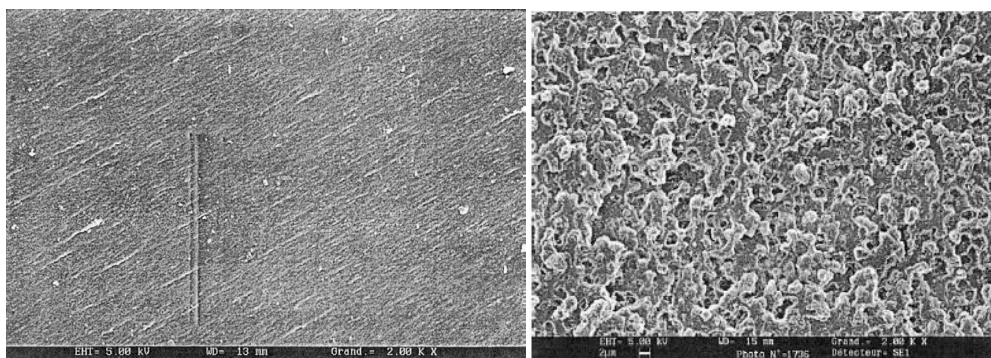


Figure 16 : Image MEB d'un (a) RIP PCR39/CAB (1 : 0,4) et (b) du Semi-RIP PCR39/CAB (1 : 0,4)

Le RIP est homogène à l'inverse de ce qui est observé sur le Semi-RIP où une séparation de phase est mise en évidence. Ces résultats montrent ainsi l'importance de la réticulation du réseau de CAB sur la morphologie finale du matériau.

En comparaison avec le réseau simple PCR39®, les RIP PCR39®/CAB présentent également une meilleure résistance chimique lors de leur immersion dans une solution de NaOH à 1 mol.L⁻¹ (Figure 17).

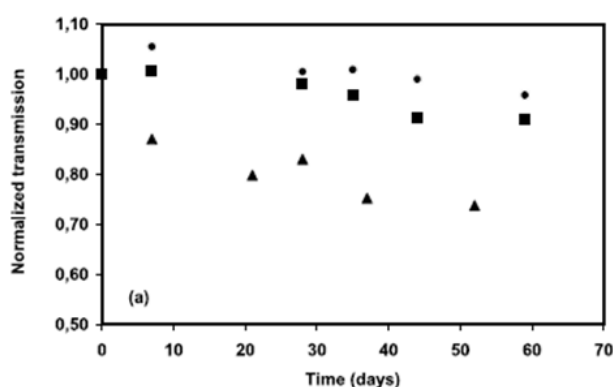


Figure 17 : Transmission (normalisée à 460 nm) en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaOH à 1 mol.L⁻¹ du réseau (▲) PCR39® et des RIPs PCR39®/CAB (●) (1 : 0,2) et (■) (1 : 0,3)

S. Dadbin³⁴ a étudié la formation de RIP associant entre 90 et 70 wt% de PCR39® à un réseau polyuréthane formé par la réaction du dicyclohexane diisocyanate avec du polypropylène glycol diol et triol.

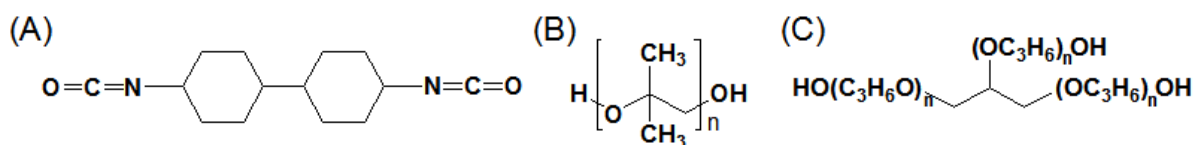


Figure 18 : Précurseurs du réseau de Polyuréthane : (A) dicyclohexane diisocyanate (B) polypropylène glycol diol et (C) polypropylène glycol triol

Lorsque le réseau polyuréthane est formé en premier, une importante séparation de phase est observée, ce qui entraîne des valeurs de module et de résistance à la traction faibles. Au contraire, lorsque les deux réseaux sont formés quasi simultanément ou lorsque le réseau de polycarbonate est formé en premier, une co-continuité des phases ou une morphologie de phases finement dispersées (entre 5 et 100 nm), est alors observée en microscopie optique à transmission. Par contre, lorsque le PCR39® est associé, comme précédemment, à un réseau PU ne différant que par le polyalcool utilisé (basé cette fois sur l'éthohexadiol) et que les deux réseaux sont formés simultanément, aucune séparation de phases n'est observée dans le RIP PCR39®/PU (90/10)³⁵ (Figure 19-A), ce qui est en accord avec la transparence du RIP. Lorsque la proportion de réseau PU augmente à 20 wt%, une séparation de phase sous forme de nodules sphériques de PU, de 1,2 à 10 µm de diamètre, dispersés dans une matrice de PCR39® est observée (Figure 19-B).

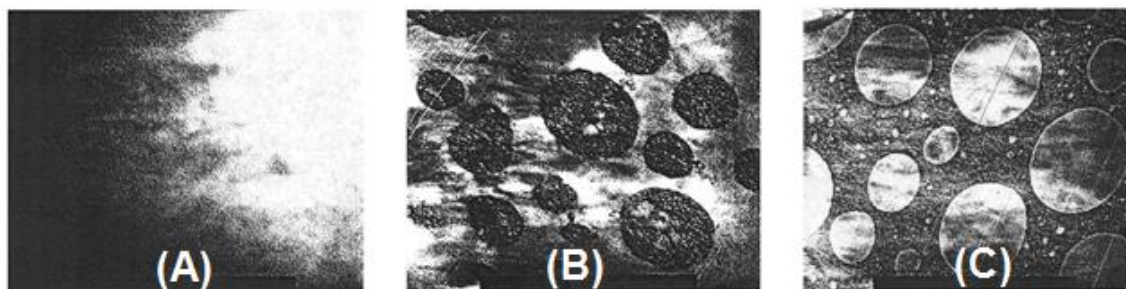


Figure 19 : Image MET des RIPs PCR39®/PU (A) (90/10) (x10000), (B) (80/20) et (C) (70/30) (x 2500)

Lorsque le RIP contient 30% de PU par rapport au PCR39®, une inversion de phase a lieu et des nodules de PCR39® sont dispersés dans une matrice de PU avec une distribution bimodale de petites (0,1 à 0,9 µm) et de larges particules (3 et 12 µm) (Figure 19-C). Cette morphologie est conservée jusqu'à la proportion équimassique entre les deux polymères. L'étude des propriétés mécaniques par DMA montre que les modules de conservation des RIPs restent quasiment inchangés à environ 1100 MPa jusqu'à 30 wt% de réseau PU. En revanche, lorsque le rapport des deux polymères est de 50/50, le module augmente alors très légèrement à 1300 MPa, ce qui a été expliqué par les auteurs par un enchevêtrement et une réticulation plus importants. L'élongation à rupture du RIP PCR39®/PU (50/50) est

environ quatre fois plus importante (23%) que celle des réseaux simples (environ 6%) (Figure 20). Suivant la composition, et donc la morphologie, il est donc possible d'obtenir une synergie des propriétés mécaniques dans les RIPs.

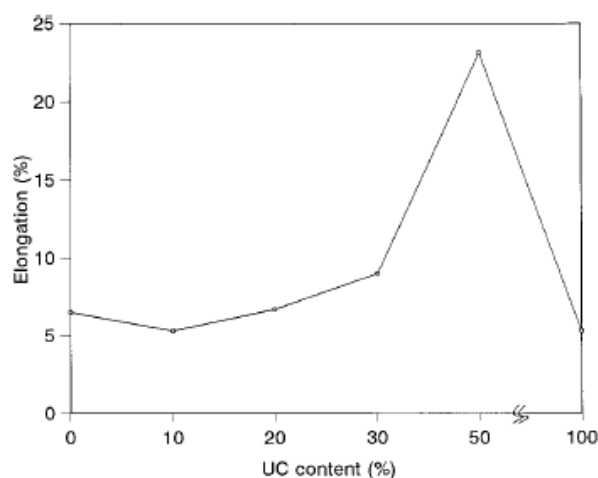


Figure 20 : Variation de l'élongation à la rupture des RIP PCR39®/PU en fonction de la proportion en PU

III-3.3. RIP Polycarbonate/PMMA

Le PMMA et le PC ont également déjà été combinés dans une architecture de type RIP. P. Zhou et H. L. Frisch³⁶ ont étudié la formation de réseaux de poly(carbonate-uréthane) (PCU) (Figure 21), réticulé par le biuret triisocyanate, et de PMMA dans une architecture RIP.

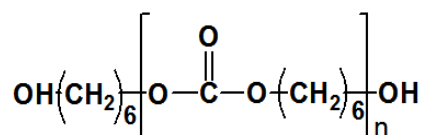


Figure 21 : Poly(Carbonate-Uréthane)

Ils ont montré l'importance de la réticulation des deux polymères pour obtenir une seule phase homogène comme le montre les clichés MET (Figure 22).

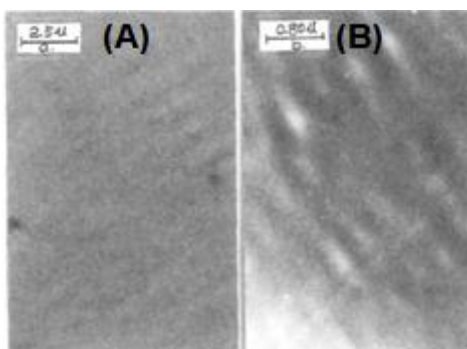


Figure 22: Image MET d'un RIP PCU-PMMA (50-50) -Les zones sombres correspondent au PCU marqué par le tétr oxyde d'osmium - Agrandissement (A) x 4485 ; (B) x 13800

En effet, à l'inverse, le mélange des deux polymères linéaires (aucun polymère réticulé) et les deux Semi-RIPs (un seul polymère réticulé) montrent clairement une séparation de phase caractérisée par la présence de nodules de PMMA de diamètres respectivement de 0,8 et 0,2 μm , dispersés dans une matrice de PCU (Figure 23).

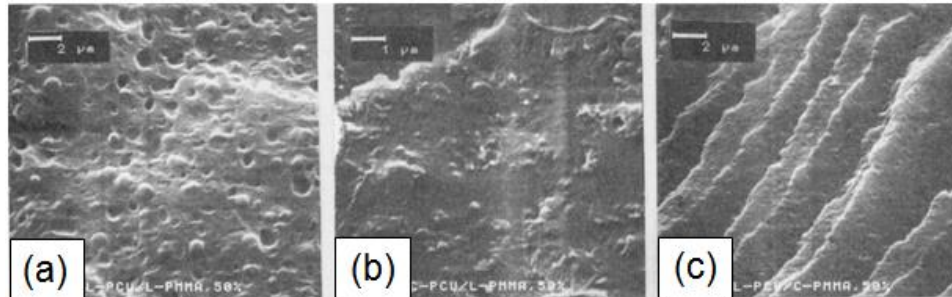


Figure 23 : Images MEB de (a) : Mélange PCU/PMMA_{linéaires} (50/50), (b) Semi-RIP PCU_{réticulé}/PMMA_{linéaire} (50/50) et (c) Semi-RIP PCU_{linéaire}/PMMA_{réticulé} (50/50)

Le choix de l'amorçage est aussi déterminant puisqu'il fixe l'ordre de formation des réseaux et donc, la morphologie d'un même RIP PCU/PMMA (50/50) (Figure 24). Ainsi, l'amorçage de la polymérisation du MMA par le peroxyde de dicumyle à 74 °C, donc après la formation du réseau PCU, conduit à un matériau biphasé où le PCU forme la phase continue. La taille moyenne des nodules de PMMA est alors d'environ 0,3 μm . Au contraire, le même RIP dans lequel l'amorçage est réalisé avec un mélange de N,N' diméthylaniline (DMA) et de peroxyde de benzoyle (POB) à 70 °C (formation simultanée des réseaux) ne montre pas de séparation de phase lors de l'analyse par MEB ou MET.

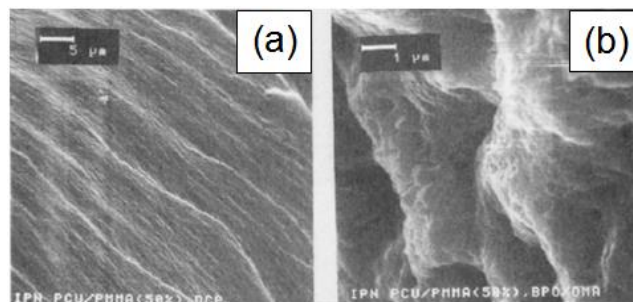


Figure 24 : Images MEB du RIP PCU/PMMA (50/50) utilisant comme amorceur (a) DCP, (b) POB/DMA

Frisch et al³⁷ ont réalisé une étude similaire avec un poly(carbonate-uréthane) (PCU) aromatique. Dans ce cas, la synthèse a nécessité l'utilisation de toluène comme solvant pour obtenir une solution homogène. Par contre, tous les RIPs présentent une température de transition vitreuse unique indiquant une interpénétration correcte des réseaux de PMMA et de PCU. Contrairement aux RIPs, les mélanges de PCU et de PMMA linéaires ne sont pas miscibles en toutes proportions comme l'atteste les deux températures de transition vitreuse mesurées en DSC. Ces RIPs ont une température de décomposition (mesurée à 2% de perte de masse en TGA) comprise entre 317 et 328 °C, donc plus élevée que celles des

réseaux simples PCU et PMMA, mesurées respectivement à 302 et 248 ° C. Les RIPs révèlent une résistance à la traction maximale de 4810 psi pour une proportion de 30% en masse de PCU. De plus, ces valeurs dépendent de la masse molaire entre nœuds de réticulation (M_c) du PCU et sont à peu près 3 fois ($PCU : M_c = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) et 7 fois ($PCU : M_c = 850 \text{ g.mol}^{-1}$) supérieures à celles des réseaux simples PCU correspondants.

Zhou et Frisch³⁸ ont également comparé ces RIPs aux copolymères greffés de PMMA et de PCU. La réaction de greffage est réalisée par addition de 4,7 mol% de méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) dans le milieu réactionnel. Les RIPs sont thermiquement plus stables et ont une résistance à la rupture plus élevée que les copolymères greffés. De plus, contrairement aux RIPs correspondants, une séparation de phase est observée sur les copolymères greffés de PCU et PMMA comme démontré par DSC, DMA et TEM. Ainsi, selon les auteurs, cette différence de morphologie est due à l'enchevêtrement physique entre les réseaux dans l'architecture RIP. Cette dernière conclusion a ensuite été confirmée par une caractérisation thermodynamique des RIPs PCU/PMMA³⁹. L'enthalpie libre entre 0 K et une température permettant d'être à l'état caoutchoutique ($T > T_g$), est positive. Cela signifie que l'état apparemment monophasé du RIP est thermodynamiquement instable. En effet, cette valeur est associée à un état thermodynamique instable qui devrait caractériser une séparation de phase, or ce n'est pas ce qui est observé. La stabilité du matériau serait donc assurée par les nœuds de réticulation chimique.

Plusieurs RIPs contenant soit du PMMA, soit du Polycarbonate ont donc été synthétisés. L'ordre de formation des réseaux ou la densité de réticulation des polymères sont des paramètres importants qui affectent la morphologie des matériaux finaux. *In fine*, le choix judicieux d'un second partenaire permet généralement une amélioration plus ou moins importante des propriétés souvent mécaniques des RIPs comparativement à celles des réseaux simples d'homopolymères correspondants.

Néanmoins, aucune combinaison entre le PMMA et le PCR39® dans une architecture de Réseaux Interpénétrés de Polymères n'a été rapportée à notre connaissance. Ces deux polymères ayant des indices de réfraction proche (1,498 pour le PCR39® et 1,491 pour le PMMA), cela devrait permettre d'obtenir un matériau transparent même dans l'hypothèse d'une séparation de phases. De plus, les monomères sont parfaitement miscibles en toutes proportions, ce qui permet d'éviter l'utilisation de solvant. Ces vitrages étant destinés à la protection des œuvres d'art, cela évite le risque de présence de solvant résiduel, même après élimination, dans le matériau. En effet, la présence de petites molécules pouvant migrer en surface du matériau est un risque, ces dernières pouvant ensuite dégrader les œuvres à protéger. Enfin le PCR39®, comme vu précédemment, est un polymère possédant de bonnes propriétés de résistance à la rayure. Sa combinaison avec le PMMA peut alors conduire à un matériau dont les propriétés de surface seront améliorées. Ainsi, il nous a semblé intéressant d'évaluer, dans un premier temps, la possibilité d'obtenir un RIP de ce

type, puis, dans un deuxième temps, d'évaluer leurs propriétés en vue d'une utilisation comme vitrage dans le domaine de la protection du patrimoine.

IV-Synthèse des RIPs PCR39®/PMMA

Les RIPs PCR39®/PMMA ont été préparés par une synthèse *in situ*, ainsi tous les réactifs sont initialement mélangés. Les monomères CR39® et MMA étant miscibles en toutes proportions, l'ajout de solvant n'est pas nécessaire. En revanche, ces monomères polymérisant tous les deux selon un mécanisme radicalaire, la copolymérisation des monomères conduisant à un greffage des polymères doit donc être limitée. Cela devrait être possible car les fonctions méthacrylate du MMA sont beaucoup plus réactives que les fonctions allylique du CR39®. En effet, la constante de propagation du CR39® à 90 °C se situe autour de 300 L.mol⁻¹⁴⁰ alors que celle du MMA est d'environ 1530 L.mol⁻¹¹. De plus, les rapports de réactivité du CR39® et du MMA à 60 °C sont égaux respectivement à 0,032 et 32¹⁰, ce qui s'avère être à notre avantage pour cette synthèse.

Dans le but de limiter les réactions de greffage entre les deux réseaux, la polymérisation des deux monomères a été amorcée par deux amorceurs se décomposant à différentes températures, chacun étant spécifique à un monomère. Notre choix s'est porté sur le Peroxydicarbonate de dicyclohexyle (PCDH), un amorceur basse température pouvant amorcer la synthèse du réseau PMMA à 35 °C et, un amorceur haute température, le POB ($k_d = 2,5.10^{-5} \text{ s}^{-1}$) amorçant la polymérisation du réseau PCR39® à 80 °C.

IV-1. Suivi de formation des réseaux PCR39® et PMMA

L'avancement au cours du temps de la polymérisation des monomères a été suivi par spectroscopie dans le proche infrarouge. La formation des réseaux PMMA et PCR39® est suivie en temps réel par la disparition des bandes d'absorption (harmoniques) caractéristiques des C-H des doubles liaisons allyle H-C=C, centrées à 6136 cm⁻¹ pour le CR39®³³ et à 6167 cm⁻¹ pour le MMA⁴¹. Le pourcentage de conversion est calculé ainsi :

$$p = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100$$

où A_0 représente l'aire de la bande initiale (t_0) et A_t l'aire de la bande à l'instant t .

Le choix de réaliser des mesures dans le proche infrarouge permet d'obtenir des spectres relativement simples contrairement à ce que l'on aurait dans le moyen infrarouge. Cela permet également de travailler avec des plaques de verre (la longueur d'onde de coupure du verre se situant autour de 2000 cm⁻¹) et avec une épaisseur d'échantillon de 1 mm, comme pour la synthèse des matériaux.

Dans un premier temps, nous avons étudié la formation des réseaux d'homopolymères qui composeront par la suite le RIP (Figure 25). La disparition de la bande d'absorption caractéristique des fonctions allyle est mesurée en fonction du temps sur une solution de CR39[®] contenant 5 wt% de POB et 0,5 wt% de PCDH. Le PCDH est ajouté afin de se placer dans des conditions similaires à celles qui seront utilisées lors de la synthèse des RIPs. Comme attendu, à 35 °C, après 210 min, le taux de conversion des fonctions allyle est inférieur à 1% (Figure 25). Le PCDH n'amorce donc pas la polymérisation du CR39[®] en raison de sa trop faible réactivité à cette température. Lorsque la température est augmentée à 80 °C, la conversion augmente et un plateau de conversion est atteint à 46% après 2 h. La température est ensuite augmentée pour une post-cuisson à 100 °C durant 2 h. Une conversion finale de 96% est alors atteinte, ce qui est en accord avec les valeurs précédemment rapportées dans la littérature^{10,33,40}.

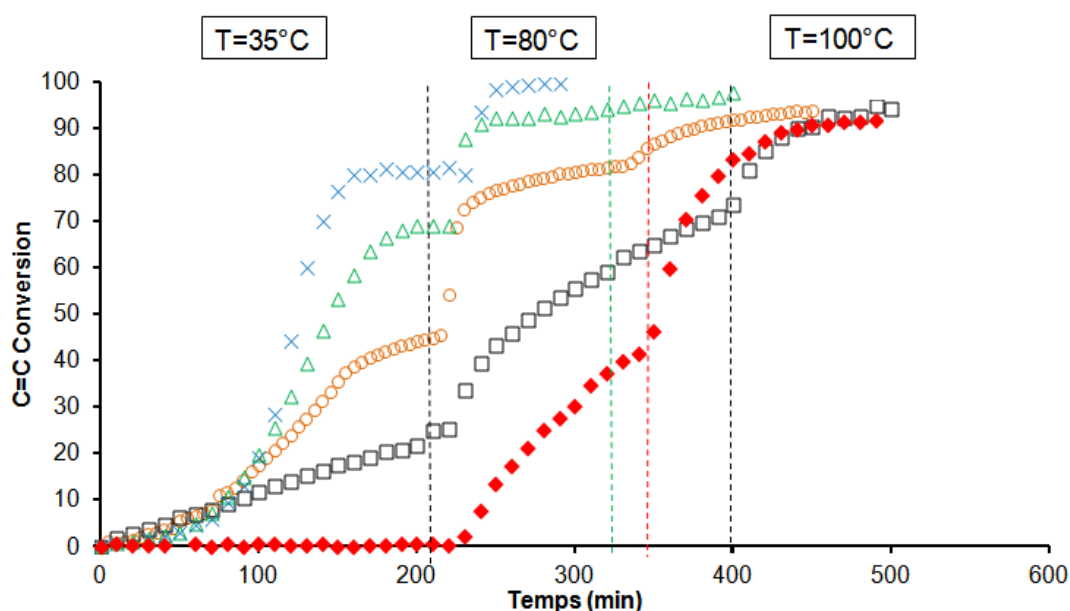


Figure 25 : Conversion des fonctions insaturées en fonction du temps lors de la synthèse des réseaux simples PCR39[®] (◆) et PMMA (X) et des RIP PCR39[®]/PMMA₃ (Δ) (25/75), (O) (50/50) et (□) (75/25). Programme thermique : 210 min à 35 °C, puis 80 °C et 100 °C

Pour confirmer ce résultat, une analyse en DSC a été réalisée sur le réseau PCR39[®] après synthèse (Figure 26-b). Lors du premier balayage, un exotherme de polymérisation de 4 J.g⁻¹ est détecté à 153 °C, ce qui correspond à environ 1% molaire. Ce pourcentage molaire a été déterminé à partir de l'enthalpie de polymérisation du CR39[®], estimée par DSC à 116 kJ.mol⁻¹ (425 J.g⁻¹) dans les mêmes conditions, et proche de celle trouvée dans la littérature (435 J.g⁻¹)⁴².

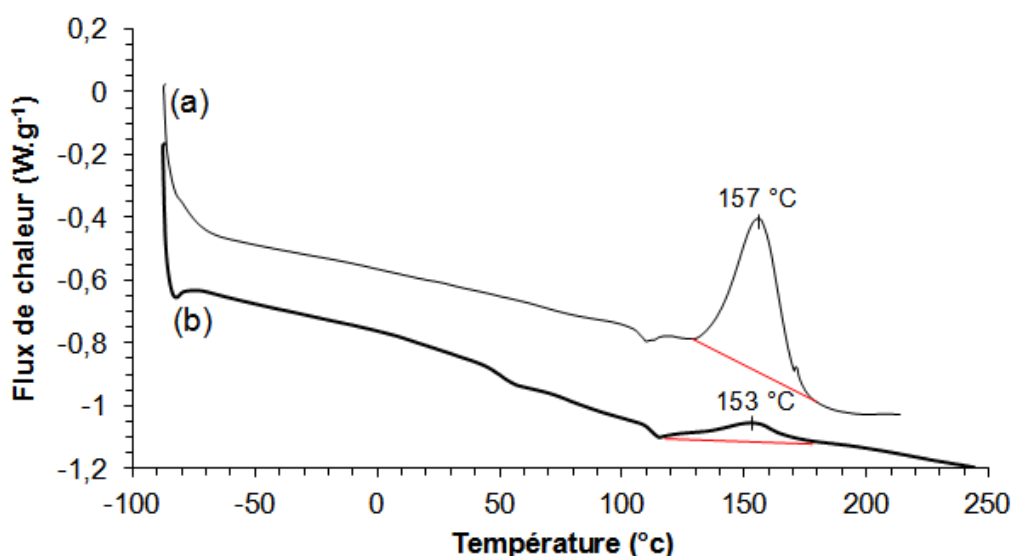


Figure 26 : Analyse DSC des réseaux simples de (a) PMMA et (b) PCR39® après synthèse : 1^{er} balayage – 10 °C.min⁻¹

Ce dernier résultat est donc en accord avec les analyses de spectroscopie infrarouge : le CR39® a bien polymérisé/réticulé dans ces conditions.

De la même manière, la synthèse du PMMA réticulé avec 3 wt% d'EGDM a été étudiée en présence de 0,5 wt% de PCDH et de 5 wt% de POB afin d'être dans des conditions de synthèse similaires à celles d'un RIP. A 35 °C, après 160 min, la conversion des fonctions méthacrylate atteint un plateau à 80%. Après 210 min la température est augmentée à 80 °C. La conversion finale atteint alors 99%. Comme pour le réseau PCR39®, la polymérisation du MMA a été vérifiée par analyse DSC lors du premier balayage. Un exotherme de polymérisation de 31 J.g⁻¹ est détecté à 157 °C (Figure 26). Cela correspond à la polymérisation d'environ 5% molaire du MMA, calculée en considérant l'enthalpie de polymérisation du MMA à 57,7 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est donc en accord avec celle trouvée par spectroscopie IR, la limite de détection sur l'appareil se situant à environ 4-5%. Par contre, lorsque le réseau simple PMMA est synthétisé dans les mêmes conditions que les RIPs (3 h 30 à 35 °C, 2 h à 80 °C puis 1 h à 100 °C), l'analyse DSC ne montre aucun exotherme de fin de polymérisation.

IV-2. Suivi de la formation des RIPs PCR39®/PMMA₃

Les vitesses de polymérisation du MMA et du CR39® étant connues, ces mêmes vitesses ont été estimées dans les mélanges conduisant à la formation des RIPs PCR39®/PMMA (25/75), (50/50) et (75/25). La Figure 25 montre la conversion des fonctions insaturées en fonction du temps pour les différents mélanges CR39®/MMA.

Durant les 80 premières minutes à 35 °C, la vitesse de polymérisation est identique ($1,2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.s⁻¹) quelle que soit la composition du mélange. A partir de 80 min, cette vitesse augmente spontanément pour les mélanges CR39®/MMA (50/50) et (25/75) à

respectivement $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $8,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ sans que la température ne soit modifiée. Ce comportement est caractéristique de l'effet Trommsdorff, encore appelé effet de gel ou effet d'auto-accélération, souvent observé lors de la polymérisation en masse du MMA^{43,44}. Après environ 150 min à 35 °C, la vitesse de polymérisation diminue. Selon la composition du mélange, après 210 min à 35 °C, les conversions des fonctions insaturées dans les mélanges CR39®/MMA (25/75), (50/50) et (75/25) atteignent respectivement 69, 45 et 25 mol%. D'après les mesures réalisées dans les mêmes conditions sur le CR39® pur (cf.§. IV-1), les fonctions allyle ne réagissent pas dans ces conditions. Ainsi, si seules les fonctions méthacrylate réagissent à cette température, ces valeurs de conversion correspondraient à des conversions des fonctions méthacrylate de 85, 78 et 81 mol%. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues au palier à 35 °C lors de l'homopolymérisation du MMA (80%) (cf.§. IV-1).

La température est ensuite augmentée à 80 °C, ce qui entraîne une brusque augmentation de la conversion. Cela correspond certainement à la fin de la polymérisation du MMA engendrée par le flux important de radicaux générés à cette température par le reste de PCDH présent dans le milieu réactionnel. Or à 80 °C, le POB se décompose également (temps de demi-vie de 5 h1) et le CR39® est assez réactif pour polymériser. Ainsi, s'il existe des réactions de greffage entre les deux réseaux, c'est lors de cette étape qu'elles auront lieu. La vitesse de polymérisation est par la suite plus lente. Après 2 h à 80 °C, la conversion des monomères dans les mélanges CR39®/MMA (25/75), (50/50) et (75/25) atteint respectivement 96, 87 et 65%. Il est donc nécessaire de réaliser une post cuisson à 100 °C afin de terminer la polymérisation. Finalement, quelle que soit la composition des mélanges, les taux de conversion finaux sont proches de 95%.

Ces résultats sont confirmés comme précédemment par les analyses DSC des matériaux obtenus (Figure 27). Des exothermes de polymérisation de 4.6, 8.9, et 11.3 J.g⁻¹ à 146, 144 et 137 °C respectivement sont détectés sur les RIPs PCR39®/PMMA (25/75), (50/50) et (75/25). Cela correspond à une post polymérisation de 1,1, 2,1, et 2,7 mol% des groupes allyliques puisque dans ces conditions de synthèse, le réseau PMMA ne montre aucun exotherme de fin de polymérisation.

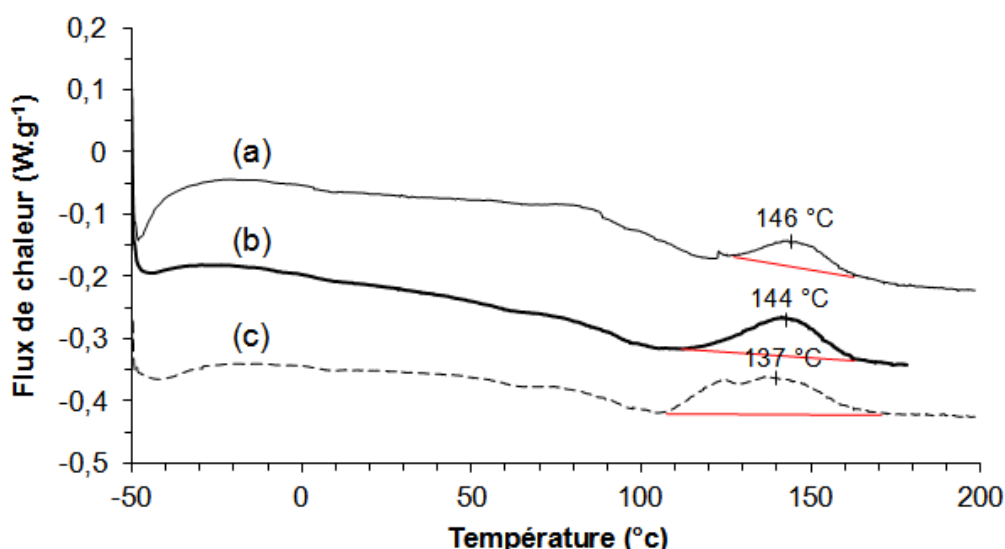


Figure 27 : Analyses DSC sur les RIPs PCR39®/PMMA (a) (25/75), (b) (50/50) et (c) (75/25) synthétisés 3h30 à 35 °C, 2h à 80 °C puis 1h à 100 °C – Premier balayage – 10 °C.min⁻¹

La conversion totale des fonctions allyle est difficile à atteindre car ces matériaux sont dans un état vitreux à la température de synthèse (cf.§ V-1.1.). Ainsi les chaînes en croissance en fin de synthèse ont une mobilité réduite dans ce milieu solide. Néanmoins, la conversion de chacun des RIPs étant supérieure ou égale à 97%, les polymérisations du MMA et de CR39® sont considérées comme totales dans ces RIPs.

Cette étude complète sur la conversion des monomères par spectroscopie infrarouge indique que les formations des réseaux PMMA et PCR39® sont séquentielles : le réseau PMMA est formé à 35 °C puis la formation du réseau PCR39® est déclenchée en augmentant la température. Le programme thermique de 3 h 30 à 35 °C, 2 h à 80 °C et une post cuisson de 1 h à 100 °C a ensuite été retenu pour la synthèse de tous les RIPs.

Afin de confirmer que la réticulation des polymères est correcte, la fraction soluble contenue dans chacun des matériaux a été quantifiée par une extraction solide/liquide à l'aide d'un Soxhlet. Le dichlorométhane a été choisi comme solvant car le PMMA linéaire et le CR39® y sont solubles. Chaque extraction est réalisée pendant 72 h. La fraction extraite (FE) est calculée avec la formule :

$$FE = \frac{M_0 - M_E}{M_0} \times 100$$

où M_0 et M_E représentent respectivement la masse des échantillons avant et après extraction.

Quel que soit le matériau analysé (réseaux simples PCR39® ou PMMA réticulé avec 3, 5 ou 10 wt% d'EGDM et les RIPs), toutes les fractions solubles mesurées sont d'environ 1%.

Ces résultats confirment donc que les polymères sont correctement réticulés dans l'architecture de RIP.

IV-3. Réactions secondaires

Afin de vérifier si une réaction de greffage a eu lieu entre les réseaux, différents Semi-RIPs ont été synthétisés et leurs fractions solubles quantifiées et analysées. En effet, si aucune réaction de greffage n'a lieu, le polymère linéaire peut être totalement extrait du Semi-RIP.

Tout d'abord, un Semi-RIP dans lequel 50 wt% CR39[®] sont immobilisés dans un réseau de PMMA a été synthétisé. Pour cela, les mêmes conditions de synthèse du RIP PCR39[®]/PMMA (50/50) sont appliquées, mais le POB n'est pas introduit tandis que la post-cuisson à 80 °C est conservée. Le Semi RIP PCR39[®]_{linéaire}/PMMA_{réticulé} (50/50) a ensuite été extrait avec du dichlorométhane pendant 72 h. La fraction soluble résultante est de 45 wt% ce qui correspond à la quasi-totalité du CR39[®] introduit initialement dans le matériau (50%). Cette fraction soluble a été identifiée par RMN du proton comme étant du CR39[®]. Ainsi, s'il y a des réactions d'amorçage ou de transfert entre des radicaux méthacrylate et le monomère du CR39[®] à basse température, ces réactions ne conduisent pas à plus de 5% de monomère greffé durant la synthèse des RIPs.

Dans un second temps, un Semi-RIP PCR39[®]_{réticulé}/PMMA_{linéaire} (50/50) dans lequel le PMMA linéaire est immobilisé dans un réseau PCR39[®] a été synthétisé avec les mêmes conditions de synthèse que celles du RIP PCR39[®]/PMMA (50/50), hormis l'EGDM qui n'a pas été introduit. Ce nouveau matériau a été extrait dans les mêmes conditions que précédemment. La fraction soluble obtenue n'est que de 2% au lieu des 50% attendus. Ainsi, il semble que, dans ces conditions, 96 wt% du PMMA soit greffé au réseau de PCR39[®], ou que le PMMA soit réticulé avec 5 wt% de CR39[®] d'après le résultat précédent.

Afin de déterminer si le CR39[®] agit bien comme le réticulant du PMMA, des Semi-RIPs PCR39[®]_{réticulé}/PMMA_{linéaire} de différentes compositions ont été synthétisés et analysés (Tableau 6).

Tableau 6 : Fractions solubles contenues dans les différents Semi-RIPs PCR39[®]/PMMA (programme thermique : 3 h 30 à 35 °C, 2 h à 80 °C puis 1 h à 100 °C)

CR39 [®]	Réseau PCR39 [®]	PMMA linéaire	Réseau PMMA	wt% PCDH	wt% POB	Fraction soluble (wt%)
50	/	/	50	0,5	0	45
	75	25		1	5	0
	50	50		0,5	5	2
	33	66		0,5	5	13
	25	75		0,5	5	0
	5	95		0,5	5	20
	0	100		0,5	0	100
	5	95		0,5	0	83

Le Semi-RIP PCR39[®]_{réticulé}/PMMA_{linéaire} (5/95) contient une fraction soluble de 20 wt% identifiée par RMN du proton comme étant du PMMA linéaire et du monomère de CR39[®]. Ainsi, dans le Semi-RIP PCR39[®]_{réticulé}/PMMA_{linéaire} (5/95), 79% du PMMA est greffé alors que lors de la synthèse d'un PMMA linéaire en absence de CR39[®], la totalité du matériau est soluble dans le dichlorométhane. Le même semi-RIP synthétisé en l'absence de POB contient une fraction soluble de 83 wt%, composée principalement de PMMA et de monomère de CR39[®]. Ainsi, uniquement 13 wt% du PMMA est alors réticulé dans ces conditions. Il apparaît donc que la présence du POB, amorceur du réseau de PCR39[®], joue un rôle important dans la réaction de greffage.

En résumé, plus la proportion de CR39[®] augmente dans le Semi-RIP, plus le PMMA est réticulé (Figure 28).

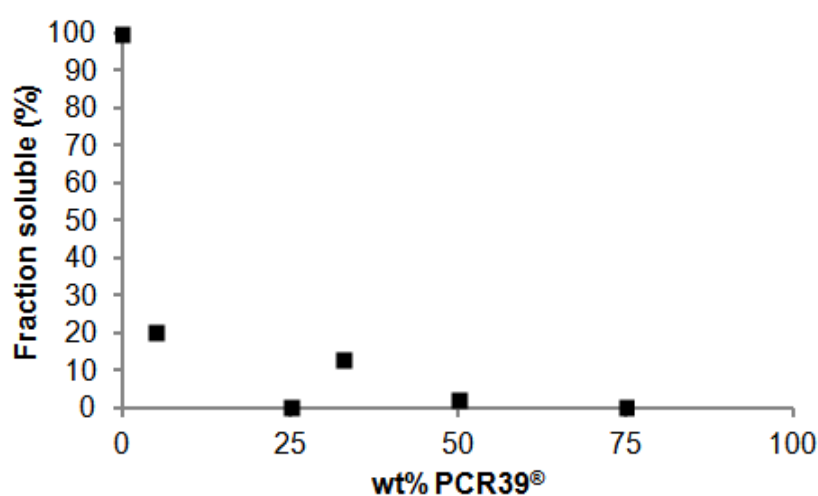


Figure 28 : Fraction soluble en fonction de la quantité de PCR39[®] dans le Semi-RIP

Le CR39[®] peut donc être considéré comme un réticulant du PMMA dans ces conditions. Par contre, si l'on compare ces résultats à ceux obtenus sur les réseaux simples de PMMA réticulés avec 5% d'EGDM, ce dernier s'avère être un réticulant beaucoup plus efficace puisque le matériau contient alors moins de 1% de fraction soluble (cf.§ IV-2).

Les réactions de greffage peuvent entraîner un changement des vitesses de formation des réseaux. Ainsi, ces dernières ont été enregistrées dans le Semi-RIP PCR39[®]/PMMA_{linéaire} (50/50) par spectroscopie Infra-Rouge (Figure 29).

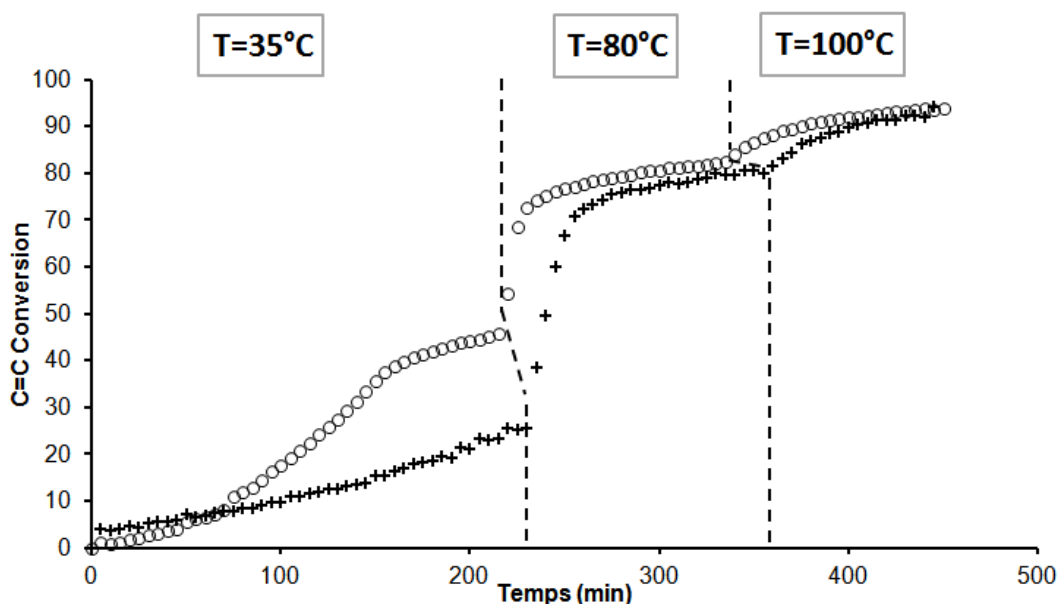


Figure 29 : Conversion des fonctions insaturées en fonction du temps lors de la synthèse du (O) RIP et du (+) Semi-RIP PCR39[®]/PMMA_{linéaire} (50/50)

Pour le Semi-RIP, à 35 °C, la vitesse de polymérisation est constante à $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pendant 230 min. Cette vitesse est comparable à celle mesurée sur le RIP correspondant pendant les 80 premières minutes. Par contre, contrairement au RIP, aucun effet d'autoaccélération n'est observé pour le Semi-RIP. Ainsi, après l'étape à 35 °C, la conversion du MMA est plus élevée dans le RIP (45 mol%) que dans le Semi-RIP (19 mol%). La concentration en MMA étant moins élevée au moment de la montée en température à 80 °C, les réactions de greffage devraient être moins importantes dans le RIP que dans le Semi-RIP.

L'ensemble de ces résultats démontrent que des réactions de greffage ont lieu entre les deux réseaux du RIP PCR39[®]/PMMA. Toutefois, ces réactions doivent être limitées. Finalement, ces matériaux PCR39[®]/PMMA peuvent être classés dans la catégorie des RIPs greffés comme défini par Sperling⁴⁵.

V-Caractérisations Physicochimiques des RIPs

La transparence des RIPs PCR39®/PMMA ne nous renseigne pas sur le degré d'interpénétration des réseaux puisque les indices de réfraction des réseaux PCR39® et PMMA sont trop proches l'un de l'autre (respectivement 1,498⁴⁶ et 1,491¹). Afin d'obtenir ce type d'information, les RIPs PCR39®/PMMA ainsi que les réseaux simples de PCR39® et de PMMA, ces derniers servant de références, ont été caractérisés par analyse thermomécanique dynamique (DMA).

V-1. Analyses thermomécanique

Le module de conservation E' et le module de perte E'' sont mesurés en fonction de la température. Le facteur de perte $\tan \delta$, encore appelé facteur d'amortissement se définit comme le rapport entre E'' et E' .

V-1.1. Effet de la composition

La proportion entre les deux polymères dans le RIP a été variée tandis que le pourcentage de réticulation du réseau PMMA a été gardé fixe à 3% (Figure 30).

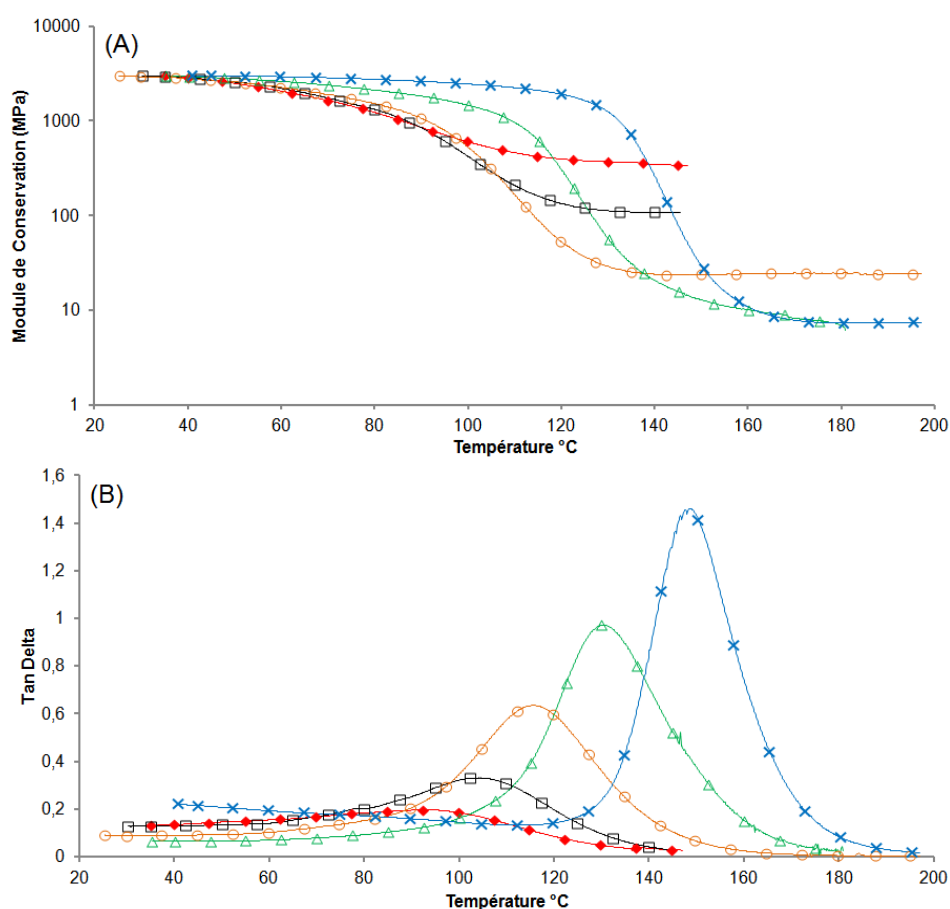


Figure 30 : (A) Module de conservation et (B) facteur de perte en fonction de la température des réseaux PCR39® (◆) et PMMA₃ (X) et des RIPs PCR39®/PMMA₃ (Δ) (25/75), (O) (50/50) and (□) (75/25). Vitesse de balayage : 2 °C/min

De 30 à 140 °C, le réseau de PMMA se trouve dans un état vitreux ($E' = 3000$ MPa). Après 140 °C, une chute rapide du module de conservation est observée tandis que la valeur du $\tan \delta$ atteint un maximum à $T_{\alpha} = 148$ °C ($\tan \delta = 1,3$) correspondant à la relaxation mécanique α . A 160 °C, le plateau caoutchoutique est atteint et le module de conservation se stabilise à environ 7 MPa.

Le réseau de PCR39® montre également un comportement typique d'un matériau amorphe. Son module au plateau caoutchoutique est plus élevé que celui du réseau PMMA (environ 300 MPa). De plus, le pic de $\tan \delta$ est plus large puisqu'il s'étend sur plus de 60 °C avec un maximum à 91 °C. Cela est caractéristique d'une densité de réticulation non homogène¹⁹. Enfin, la valeur maximum du facteur d'amortissement est de l'ordre de 0,2, soit cinq fois plus faible que celle du PMMA à sa T_{α} . Ainsi, les différences observées en DMA entre les deux réseaux simples composant les RIPs sont suffisantes pour pouvoir obtenir des informations sur la qualité de leur interpénétration. Si un seul pic de $\tan \delta$ est observé sur les RIPs, il pourra être conclu que l'interpénétration est correcte⁴⁷. De plus, la différence entre les valeurs des modules au plateau caoutchoutique permettra de conclure sur la continuité des phases dans le matériau.

Les modules de conservation des RIPs au plateau caoutchoutique se situent entre ceux des réseaux PMMA et PCR39® (Figure 30-A). Excepté pour le RIP PCR39®/PMMA (25/75), ce module de conservation augmente lorsque la proportion de PCR39® augmente dans les RIPs. Ce comportement est caractéristique d'une morphologie de type co-continuité des phases⁴⁸. Pour le RIP PCR39®/PMMA (25/75) la valeur du module au plateau caoutchoutique est identique à celle du réseau de PMMA. Cela peut être interprété, en termes de morphologie, comme une matrice de PMMA dans laquelle le PCR39® est dispersé. De plus, quelle que soit la composition des RIPs, une seule relaxation mécanique α est observée (Figure 30-B). La température (T_{α}) et l'intensité du pic de $\tan \delta$ augmentent avec la proportion de PMMA dans le RIP. Cette différence conforte donc l'hypothèse d'un faible taux de greffage entre les réseaux (cf. § IV-3). Ces analyses DMA montrent que les RIPs sont homogènes à une échelle de l'ordre de 100 nm⁴⁷ (une seule phase détectée). Les réseaux PCR39® et PMMA sont correctement interpénétrés au sein des différents RIPs.

Les valeurs des températures de relaxation mécanique T_{α} en fonction de la composition des RIPs PCR39®/PMMA peuvent apporter une information complémentaire sur l'homogénéité des matériaux. En effet, dans le cas de mélange homogène de polymères ou de copolymères, l'équation empirique de Fox⁴⁹ permet de prédire la température de transition vitreuse (T_g) des mélanges en fonction de celle des homopolymères associés. Cette loi s'exprime comme :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g,1}} + \frac{\omega_2}{T_{g,2}}$$

où ω_1 et ω_2 représentent respectivement les fractions massiques des homopolymères 1 et 2 dont les T_g valent respectivement $T_{g,1}$ et $T_{g,2}$

Connaissant les valeurs expérimentales des T_α des réseaux simples PCR39® et PMMA, respectivement 91 et 149 °C il est alors possible de tracer la courbe théorique estimant la température de relaxation mécanique du mélange (T_{α_m}) en fonction de sa composition (Figure 31).

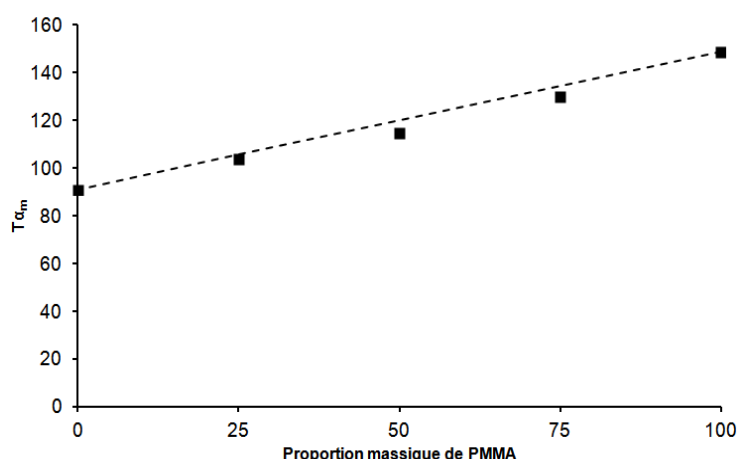


Figure 31 : Estimation à partir de la Loi de Fox des températures de relaxation mécanique des RIPs PCR39®/PMMA₃ en fonction de la proportion massique de PMMA. (■) points expérimentaux

Les T_α mesurées expérimentalement sur les RIPs PCR39®/PMMA de différentes proportions suivent bien la loi de Fox. Cela confirme que l'association des deux réseaux de polymères est bien homogène au sein des RIPs. Il est alors possible de prédire quelle sera la valeur de la température de relaxation mécanique du RIP suivant sa composition.

V-1.2. Effet de la densité de réticulation

Afin d'augmenter la résistance vis-à-vis des agressions physiques et chimiques extérieures, il peut être utile d'augmenter la densité de réticulation des réseaux. En effet, plus la densité de réticulation d'un réseau est importante, moins il gonfle dans un solvant⁵⁰. Le CR39® étant difonctionnel, il est à la fois monomère et réticulant, et il n'est donc pas possible de modifier sa densité de réticulation. Par conséquent, la densité de réticulation du réseau PMMA dans le RIPs PCR39®/PMMA (50/50) a été modifiée en fonction de la proportion d'EGDM introduite.

L'effet de cette modification a, tout d'abord, été caractérisé par des analyses en DMA (Figure 32). Préalablement, les T_α des réseaux simples de PMMA ont été mesurées (résultats non montrés). Elles sont égales à 148, 154 et 156 °C lorsque le PMMA est réticulé respectivement par 3, 5 et 10% d'EGDM. Le PMMA linéaire, quant à lui, présente une T_α centrée à 125 °C.

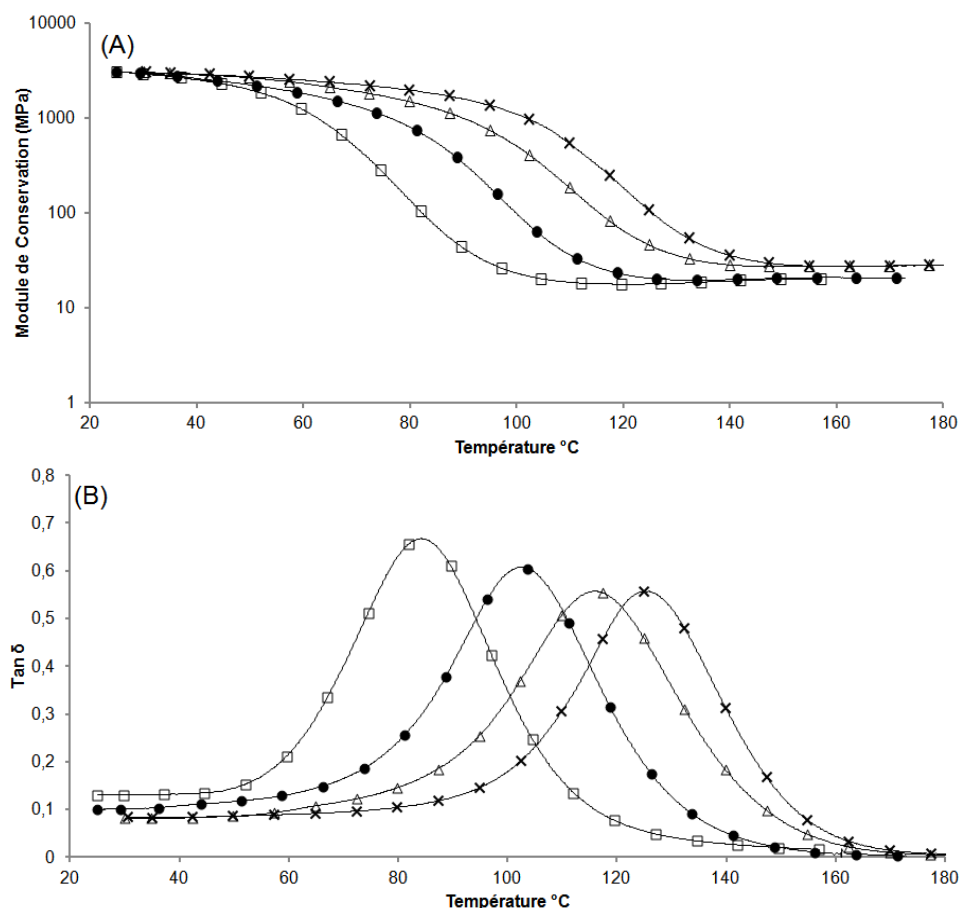


Figure 32 : Effet de la densité de réticulation du PMMA sur (A) le module de conservation et (B) le facteur de perte dans un RIP PCR39®/PMMA_x (50/50) avec x = (□) 0, (●) 3, (△) 5, et (×) 10 wt% d'EGDM. Vitesse de balayage: 2 °C/min.

Les modules de conservation des RIPs PCR39®/PMMA (50/50) dans lesquels le PMMA est réticulé avec différents taux d'EGDM présentent, au plateau caoutchoutique, des valeurs de modules proches entre 20 et 30 MPa (Figure 32-A).

La température de relaxation mécanique T_{α} du RIP PCR39®/PMMA_x (50/50) augmente de 103 à 125 °C quand la proportion massique d'EGDM par rapport au PMMA augmente de 3 à 10% (Figure 32-B). Ces températures sont comprises entre celles des réseaux simples PCR39® ($T_{\alpha} = 91$ °C) et PMMA_x correspondant. Par contre, curieusement la relaxation mécanique du Semi-RIP PCR39®/PMMA₀ est inférieure (84 °C) à celle du réseau PCR39® ($T_{\alpha} = 91$ °C) et du PMMA linéaire ($T_{\alpha} = 125$ °C). Ce résultat pourrait s'expliquer par un effet de dilution du CR39® par le MMA lors de la synthèse des RIPs. Les fonctions allyle sont alors moins concentrées et leur conversion ne serait pas totale. Cela conduirait à un réseau PCR39® moins réticulé dans le RIP que dans le réseau simple. La température de 91 °C du réseau simple serait alors surestimer dans le raisonnement qui est fait. Ainsi le degré de réticulation du PMMA dans le RIP PCR39®/PMMA (50/50) n'a que peu d'influence sur les valeurs du module de conservation. A l'inverse le déplacement de la T_{α} est beaucoup plus marqué.

Après les propriétés mécaniques, les propriétés optiques des RIPs ont été évaluées. En effet, le matériau étant destiné à être utilisé comme vitrage, il est important de vérifier sa transparence.

V-2. Propriétés optiques

V-2.1. Effet de la composition des RIPs PCR39®/PMMA

Comme prévu, tous les RIPs synthétisés sont transparents en raison de la faible différence entre les indices de réfraction des deux polymères ($\Delta n = 0,008$). Cette transparence est confirmée par des mesures de spectroscopie en absorbance entre 800 et 250 nm (Figure 33).

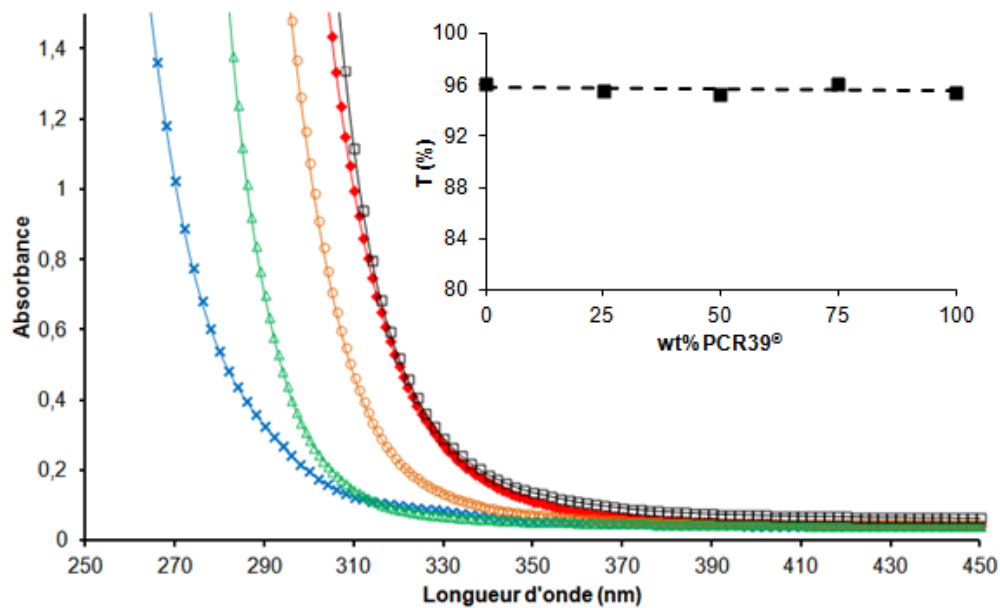


Figure 33 : Absorbance et transmission à 460 nm (insert) des réseaux simples PCR39® (◆) et PMMA₃ (X) et des RIPs PCR39®/PMMA₃ (Δ) (25/75), (O) (50/50) et (□) (75/25).

Tout comme le réseau de PMMA₃, le réseau PCR39® est transparent dans le domaine du visible (pourcentage de transmission à 460 nm de 95%). Les RIPs PCR39®/PMMA ont un pourcentage de transmission supérieur à 95 entre 400 et 800 nm quelle que soit leur composition (Figure 33). Ainsi, ils assurent une meilleure transmission de la lumière visible que les vitres conventionnelles en verre (pourcentage de transmission de 92% mesuré pour une épaisseur de 1 mm).

La transparence des RIPs peut également être évaluée en terme de turbidité $\tau^{20,21}$, calculée comme :

$$\tau = \frac{\ln(10^{-A})}{e}$$

où A est l'absorbance à 460 nm et e l'épaisseur de l'échantillon (250 μm ici). Selon la définition de Sperling, un RIP est considéré comme transparent si la turbidité τ à 460 nm est inférieure à 0,15²⁰. Les turbidités ont ainsi été mesurées sur l'ensemble des RIPs PCR39®/PMMA₃ (Figure 34)

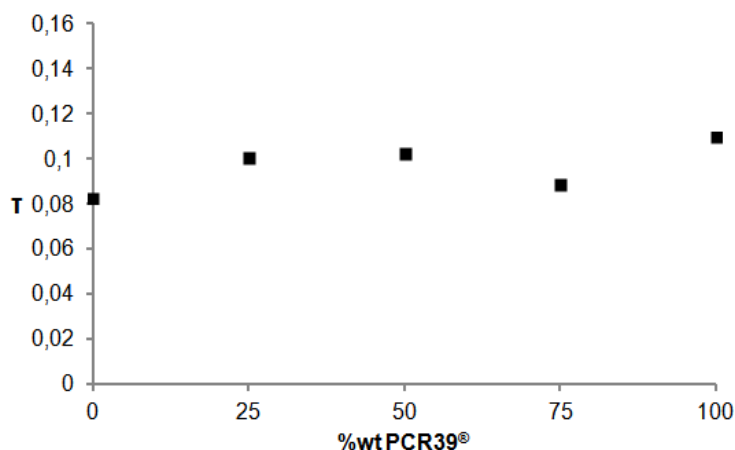


Figure 34 : Turbidité ($\lambda_{\text{abs}} = 460 \text{ nm}$) en fonction de la quantité de PCR39® dans le RIP

Les valeurs mesurées sont toutes inférieures à 0,15 pour les RIPs. Ces mesures permettent donc de confirmer la transparence de ces matériaux, quelle que soit la proportion de PCR39® dans le RIP.

En matière de conservation de biens culturels, il est important que le matériau polymère utilisé comme vitrage limite la transmission des rayonnements UV. Alors que le réseau de PMMA coupe 90% des UV à une longueur d'onde de 270 nm (absorbance égale à 1), le réseau de PCR39® est plus opaque dans le domaine des UV (coupure de 90% des UV à 310 nm). En associant un réseau PCR39® avec celui de PMMA, il est alors possible de déplacer la longueur d'onde de coupure vers des valeurs plus élevées (Figure 33). Le déplacement de la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est égale à 1 est d'autant plus important que la proportion de PCR39® augmente dans les RIPs.

L'efficacité de ces RIPs peut être également mesurée en comparant les valeurs d'absorbance à 315 nm. Cette valeur correspond à la limite du domaine des UV-B (280-315 nm) (Figure 35).

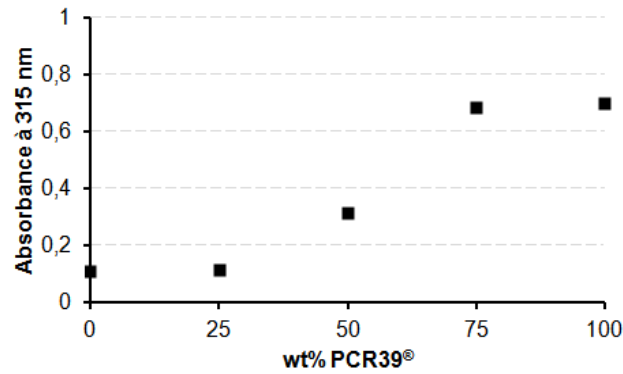


Figure 35 : Absorbance à 315 nm en fonction de la proportion de PCR39® dans le RIP PCR39®/PMMA

Avec 25% de PCR39® dans le RIP aucune différence n'est notée sur la valeur d'absorbance comparativement au PMMA (Abs = 0,1 soit 77% des UV-B transmis). Par contre lorsque la proportion de PCR39® augmente, cette valeur d'absorbance à 315 nm augmente également jusqu'à atteindre 0,7 environ pour 75% de PCR39® dans le RIP, ce qui signifie que seul 20% des UV-B sont transmis. Nous avons vérifié par ailleurs que l'augmentation du taux de réticulation du réseau PMMA dans les RIPs n'a que très peu d'influence sur leur absorbance dans le domaine des UV.

V-2.2. Effet de l'épaisseur des matériaux

Les mesures précédentes ont été réalisées sur des vitrages de 1 mm d'épaisseur. Or l'épaisseur joue un rôle sur les valeurs d'absorbance dans l'UV. Des mesures ont également été réalisées en absorbance sur un RIP PCR39®/PMMA₃ (50/50) à différentes épaisseurs variant de 250 µm à 3 mm.

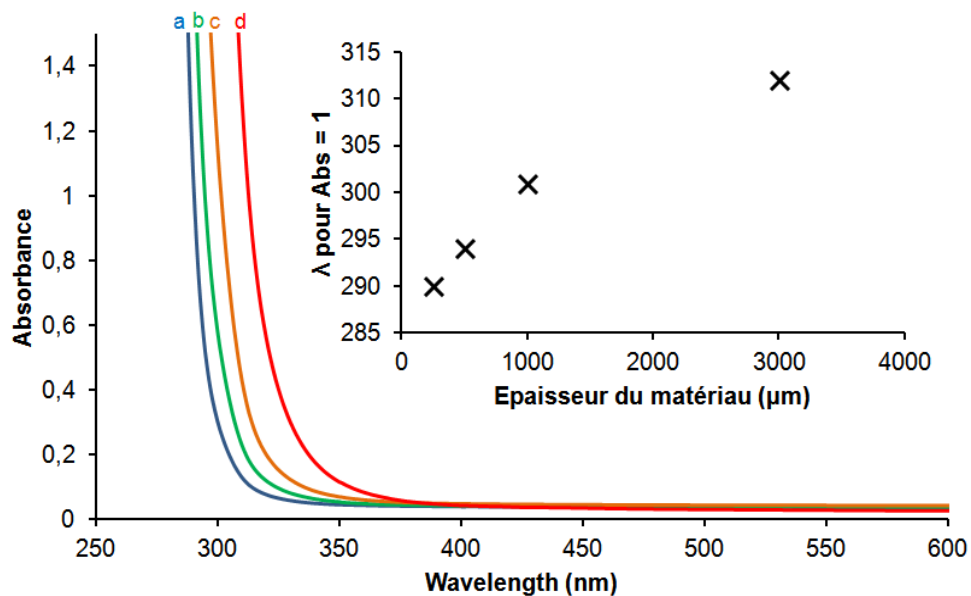


Figure 36 : Effet de l'épaisseur sur la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance d'un RIP PCR39®/PMMA₃ (50/50) est égale à 1 (a) 250 µm, (b) 500 µm, (c) 1mm et (d) 3mm

Un décalage de plus de 20 nm sur la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est égale à 1 est observé lorsque l'épaisseur du matériau passe de 250 μm à 3 mm. De plus, aucune influence sur la valeur d'absorbance dans le visible n'est observée, le RIP ne perd donc pas en transparence lorsque son épaisseur croît. Dans le domaine de la protection des œuvres, il est courant d'utiliser des épaisseurs de vitre d'au moins 3 mm.

Ainsi, ces nouveaux vitrages peuvent être considérés comme étant plus efficaces contre les UV comparativement à un matériau composé simplement de PMMA. Ils restent néanmoins moins performants que les vitrages commerciaux proposés par Tru Vue, par exemple, qui bloquent 99% des UV à 400 nm.

Les mesures d'absorbance dans le domaine UV-visible ont permis de quantifier la transparence des RIP PCR39® / PMMA. Ils absorbent d'autant plus les UV qu'ils contiennent plus de PCR39® et cela sans modifier la transmission du PMMA dans le domaine du visible, sur des épaisseurs d'au moins 3 mm. Le PCR39® étant, pour certaines applications, préféré au PMMA pour ses qualités de résistance à la rayure, nous nous sommes intéressés aux propriétés de surface des RIPs.

V-3. Résistance à la rayure

V-3.1. Test de Wolff-Wilborn

Pour les musées et galeries d'art, il est essentiel que la vitre ne soit pas trop sensible à l'abrasion afin de ne pas altérer l'aspect de l'œuvre. Afin d'évaluer, de manière quantitative, leur résistance à la rayure, les différents RIPs PCR39®/PMMA ont été rayés selon le test de Wolff-Wilborn (norme ISO 15184). Le test consiste à réaliser une rayure sur le matériau en appliquant une force de 7,5 N et avec un angle de 45 ° à l'aide d'un crayon dont la dureté de la mine est connue.

Les profondeurs de la rayure sont ensuite mesurées au profilomètre et analysées en fonction de la composition des RIPs et de la densité de réticulation du PMMA dans le RIP (Figure 37). Plus la rayure est profonde, moins le matériau est résistant à la rayure.

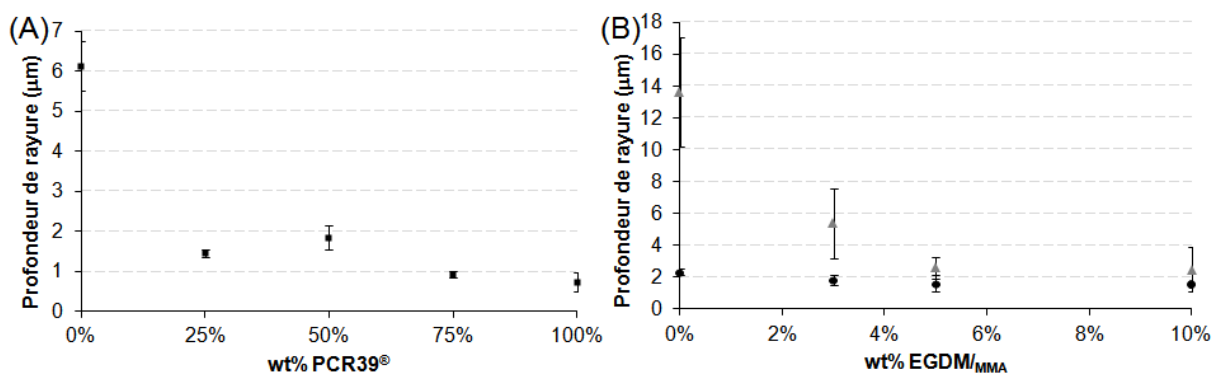


Figure 37 : Profondeur de rayure en fonction de (A) la composition des RIPs PCR39®/PMMA et (B) la densité de réticulation du PMMA dans un RIP PCR39®/PMMA (50/50) (●) et dans les réseaux simples PMMA (▲)

La rayure sur le réseau PMMA₃ (6,2 μm) est presque 9 fois plus profonde que celle réalisée sur le réseau PCR39® (0,7 μm) (Figure 37-A). Quelle que soit leur composition, les RIPs PCR39®/PMMA montrent une profondeur de rayure proche de celle mesurée pour le réseau simple PCR39®. Ainsi, l'introduction de PCR39® au sein des réseaux PMMA permet d'en augmenter leur résistance à l'abrasion. Plus précisément, l'ajout de seulement 25 wt% de PCR39® dans le RIP est suffisant pour améliorer la résistance à la rayure du matériau.

Parallèlement, pour une même proportion de PCR39®, l'augmentation du taux de réticulation du PMMA de 3 à 10 wt% d'EGDM ne modifie pas la profondeur de la rayure (Figure 37-B) des RIPs PCR39®/PMMA (de l'ordre de 1,8 - 1,5 μm). Il faut également noter que de plus grandes différences sont observées lorsque le test est réalisé sur les réseaux simples PMMA avec différentes densité de réticulation. Ainsi, la profondeur de rayure diminue de 6,0 μm pour le PMMA à 3 wt% d'EGDM à environ 2,5 μm pour les réseaux contenant 5 et 10 wt% d'EGDM. Ainsi la densité de réticulation a un effet plus important en termes de résistance à la rayure sur les réseaux simples de PMMA que sur les RIPs, l'effet du PCR39® y semblant prédominant.

Ces premières mesures montrent que l'ajout de PCR39® au sein d'un réseau PMMA, dans une architecture de RIP, permet d'en améliorer significativement la résistance à l'abrasion. Concrètement, une rayure de profondeur inférieure à 1 μm faite sous une contrainte donnée sur un vitrage PMMA, ne sera pas visible sur les RIPs PCR39®/PMMA soumis à la même contrainte puisque l'introduction de PCR39® entraîne la diminution d'un facteur 6 des profondeurs de rayures (profondeur < 200 nm). Afin d'affiner ces caractérisations, les valeurs de pression et de déformation limites à l'apparition de la rayure ont été mesurées sur les RIPs PCR39®/PMMA. Ces études de tribologie (science de l'étude des frottements) permettent la compréhension des mécanismes de déformation et d'endommagement se produisant en surface.

V-3.2. Micro-Visio-Scratch

Ces mesures ont été réalisées avec un scléromètre, le Micro-Visio-Scratch (MVS) (Figure 38) développé à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg par l'équipe de C. Gautier (Physique-Mécanique et Tribologie des Polymères).

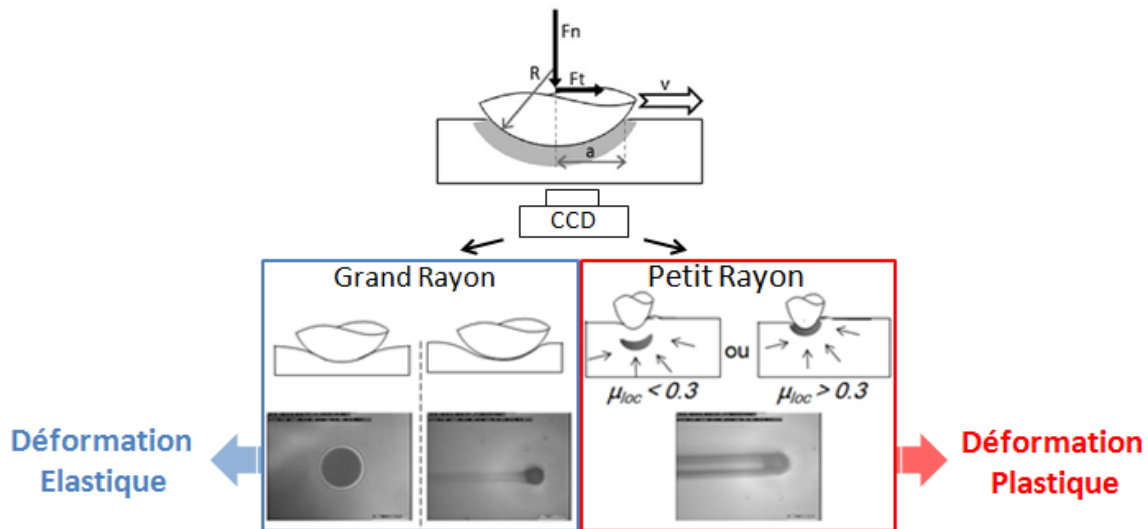


Figure 38 : Schéma de fonctionnement du Micro-Visio-Scratch

Le dispositif expérimental est constitué d'une enceinte thermorégulée dans laquelle est placé l'échantillon qui peut être déplacé à une vitesse v contrôlée par un système motorisé. Une bille permet de rayer un matériau en appliquant une charge avec des forces normale (F_n) et tangentielle (F_t). Selon le rayon R de la bille utilisée, deux types de comportement sont étudiés : les billes avec un grand rayon permettent de mettre en évidence les déformations dites « élastiques » tandis que celles de petit rayon entraînent une déformation « plastique ». La formation de la rayure est visualisée grâce à une caméra CCD placée sous l'échantillon. Ce dispositif est adapté à l'étude de matériaux transparents comme le RIP PCR39®/PMMA.

Les essais consistent à mesurer le rayon a de l'aire de contact de la pointe sur la surface et l'angle de retour ω (Figure 39). Sur les surfaces de polymères, la rayure est accompagnée d'un relâchement qui recouvre une partie du contact dorsal. Ce retour, dû à l'élasticité de ces matériaux, est caractérisé par l'angle de retour ω^{51} , qui est l'angle entre le rayon de la surface de contact perpendiculaire au déplacement et l'intersection entre le sillon et le cercle de contact de la bille.

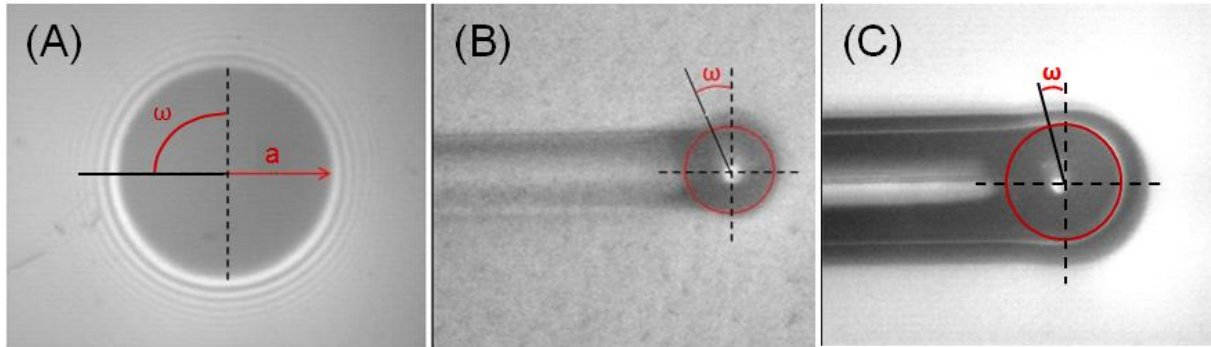


Figure 39 : Représentation de l'aire réelle de contact lors d'une réponse (A) élastique, (B) viscoélastique et (C) viscoplastique

Trois cas peuvent être distingués :

- Lors d'un contact élastique (Figure 39-A), l'aire de contact est symétrique (sphérique) et il n'y a pas de sillon laissé sur la surface du polymère. Le relâchement de la déformation de la surface est quasi-instantané. L'angle ω est égal à $\pi/2$.
- Un contact viscoélastique (Figure 39-B) est caractérisé par une légère dissymétrie entre les aires de contact frontale et dorsale. Les bords du sillon ne sont pas parallèles et le sillon recouvre sur une échelle de temps de l'ordre du temps de contact. L'angle ω a alors une valeur comprise entre 0 et $\pi/2$.
- Le contact viscoplastique (Figure 39-C) est caractérisé par une dissymétrie prononcée du contact, avec présence d'un bourrelet frontal et d'un sillon dont la section droite n'évolue pas au cours du temps. L'angle ω tend vers 0.

Cet angle de retour permet de déterminer la géométrie exacte du contact, et donc l'aire vraie du contact de la bille sur la surface.

A partir de l'ensemble de ces données, il est alors possible d'estimer la pression moyenne de contact P_c , définie comme le rapport entre la force normale F_n et l'aire de contact projetée S_n .

$$P_c = \frac{F_n}{S_n}$$

Cette pression moyenne de contact P_c peut être rapportée en fonction de la déformation, définie comme le rapport de a/R (Figure 40).

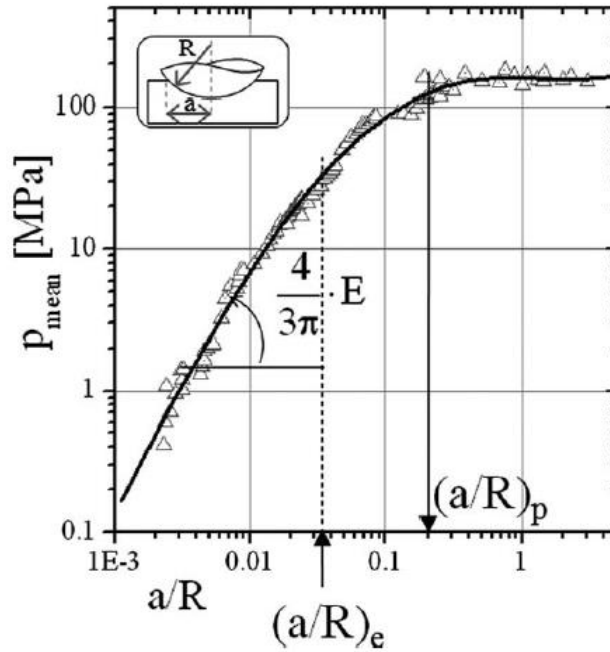


Figure 40 : Allure générale des courbes obtenues lors des essais de rayure avec le Micro-Visio-Scratch

Pour des valeurs de déformations faibles ($a \ll R$), la pression de contact augmente linéairement avec la déformation, définissant la zone de déformation élastique. Pour les déformations les plus importantes, la pression de contact devient quasi constante, on se trouve dans la zone de déformation plastique du matériau. La limite entre la fin de la zone d'élasticité (fin de la linéarité) et le début de la zone plastique (pression constante lorsque la déformation augmente) permettent de déterminer les valeurs de pression et de déformation limite à l'apparition d'une rayure sur le matériau.

Des rayures ont été effectuées sur les RIPs PCR39®/PMMA de différentes compositions. La densité de réticulation du réseau PMMA dans ces RIPs est constante à 5 wt% d'EGDM (Figure 41).

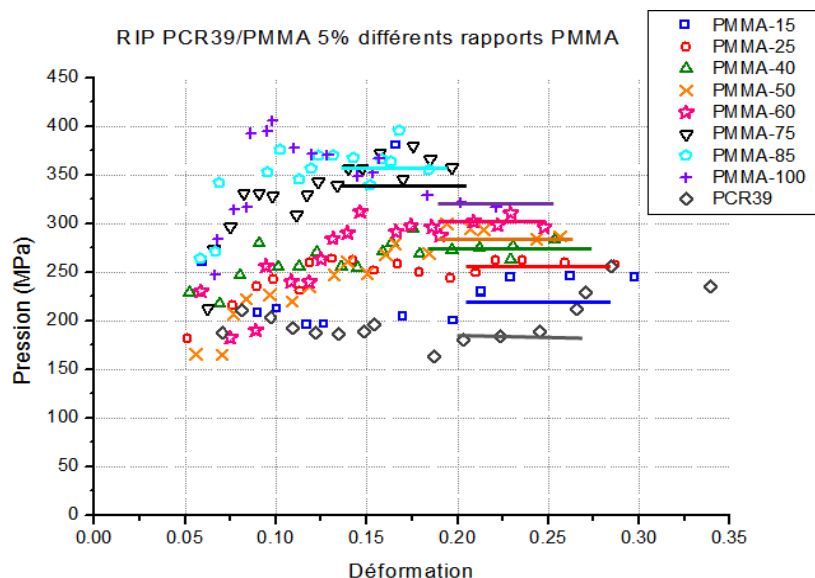


Figure 41 : Courbes de Pression de contact en fonction de la déformation des réseaux simples PCR39® et PMMA₅ et des RIPs PCR39®/PMMA₅ de différentes compositions

Les RIPs PCR39®/PMMA présentent un comportement intermédiaire entre ceux des réseaux simples PMMA et PCR39®. Ainsi, plus la proportion de PCR39® augmente dans le RIP, plus la pression limite à l'apparition de la rayure diminue. Ces premiers résultats semblent en contradiction avec les résultats obtenus lors du test de rayure Wolff-Wilborn (cf. § V-3.1.). Néanmoins, l'analyse de la déformation limite montre que plus la proportion de PCR39® augmente dans le RIP, plus la déformation doit être importante, de 0,1 à 0,15 en déformation, avant d'entrer dans la zone de déformation plastique et donc avant l'apparition de la rayure.

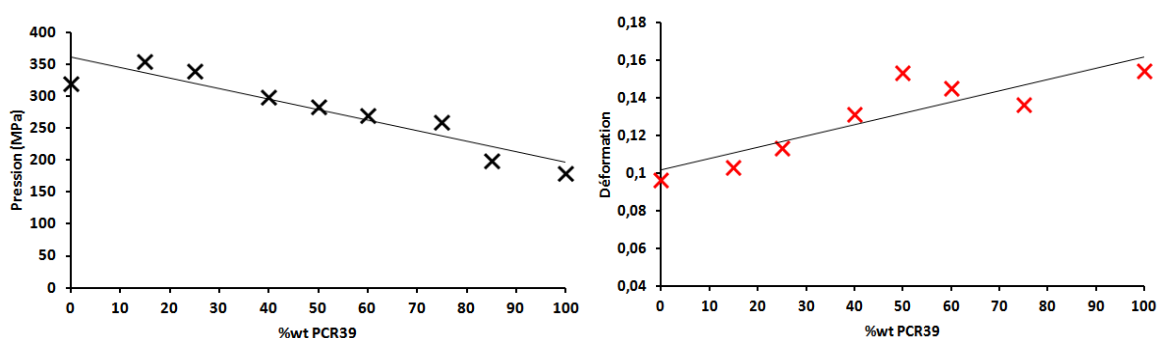


Figure 42 : Pression limite et déformation limite à l'apparition de la rayure en fonction de la proportion de PCR39® dans les RIPs

Ainsi, moduler la proportion massique de PCR39® dans les RIPs PCR39®/PMMA permet de contrôler la déformation nécessaire dans le contact pour amorcer la plastification.

V-3.3. Etude de l'endommagement

Au-delà d'une certaine déformation imposée, supérieure à la déformation limite, le matériau subit un endommagement irréversible dont les mécanismes dépendent de la microstructure du polymère⁵². Pour le PMMA, le mécanisme est lié au phénomène de craquelures apparaissant sous le contact (Figure 43). Par contre, pour le PCR39®, les bandes de cisaillement apparaissent derrière le contact⁵³.

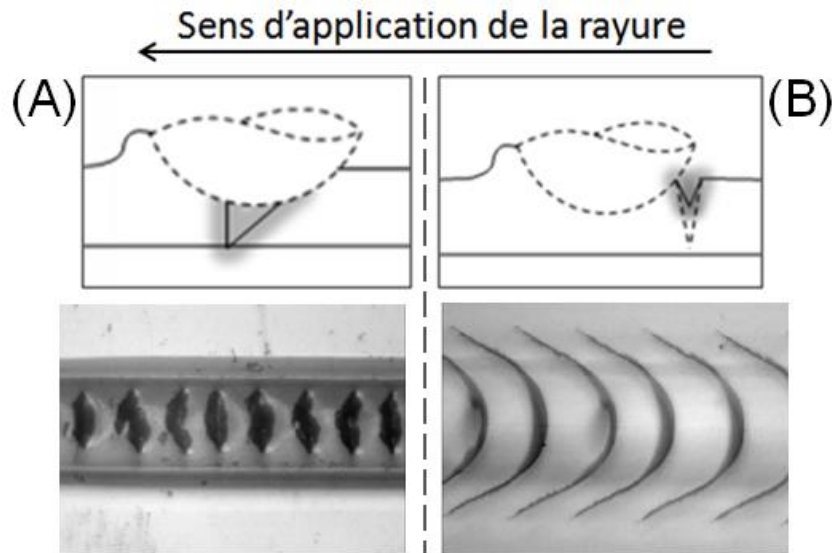


Figure 43 : Fissuration apparaissant (A) sous le contact et (B) derrière le contact lors d'essais de rayure sur respectivement un PMMA et un PCR39®

Nous avons donc étudié les mécanismes d'endommagement observés sur les RIPs PCR39®/PMMA et déterminé s'ils suivaient l'endommagement du PMMA ou celui du PCR39® (Figure 44).

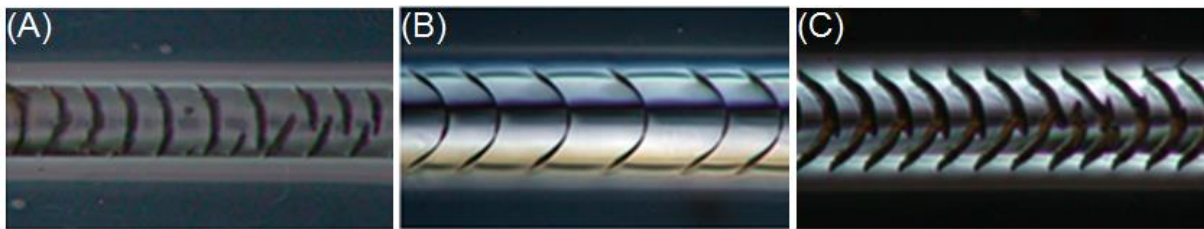


Figure 44 : Observation des endommagements par microscopie optique du réseau (A) PMMA₅, et des RIPs PCR39®/PMMA (B) (75/25) et (C) (50/50)

Les images montrent des bandes de cisaillement dans le sillon (rayure) pour le RIP PCR39®/PMMA₅ (75/25) et des craquelures pour le réseau de PMMA₅. Pour le RIP PCR39®/PMMA (50/50) il semble que ces deux mécanismes soient associés. Encore une fois les analyses indiquent un comportement intermédiaire du matériau combinant les propriétés du PMMA et celles du PCR39®.

Des mesures de recouvrement de la rayure ont également été réalisées afin d'étudier le comportement des matériaux après endommagement. Pour cela, après l'essai de rayure, les échantillons sont conservés dans un dessiccateur à température ambiante. La profondeur de la rayure est mesurée au profilomètre après 1 jour et 90 jours. Il est alors possible de représenter le pourcentage de recouvrement de la rayure R , défini par la relation suivante :

$$R = \left(\frac{P_1 - P_{90}}{P_1} \right) \times 100$$

où P_1 et P_{90} représentent les profondeurs de rayure à 1 et 90 jours après l'application de la rayure.

Cette valeur de recouvrement a été rapportée en fonction de la proportion de PCR39® dans le RIP PCR39®/PMMA₅ (Figure 45).

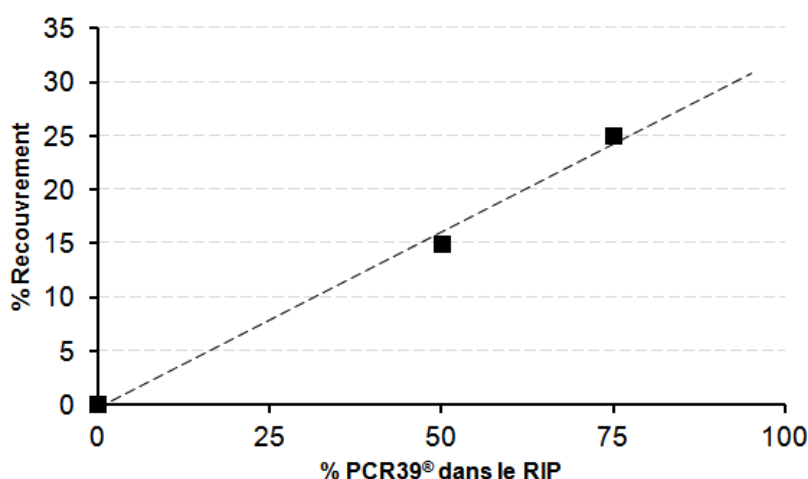


Figure 45 : Pourcentage de recouvrement en fonction de la proportion massique de PCR39® dans les RIPs

Le réseau de PMMA₅ ne montre aucune variation de la profondeur de rayure après 90 jours. Contrairement au réseau simple de PMMA, les RIPs PCR39®/PMMA₅ montrent une diminution de la profondeur de la rayure avec le temps. La valeur de recouvrement atteint jusqu'à 25% pour le RIP PCR39®/PMMA₅ (75/25). Ainsi la recouvrance de la rayure est favorisée lorsque le PCR39® est ajouté au PMMA dans les RIPs.

Outre la résistance à la rayure des RIP PCR39®/PMMA, la résistance vis-à-vis d'attaques chimiques a aussi été évaluée. Plus précisément, le comportement du RIP PCR39®/PMMA₃ (50/50) en présence de différents solvants a été évalué.

V-4. Résistance aux solvants

La résistance aux solvants est un facteur important à considérer lors du développement de verres organiques. En effet, dans les musées, de nombreux solvants peuvent être utilisés pour le nettoyage⁵⁴. La résistance aux solvants du RIPs PCR39®/PMMA₃

(50/50) est ici étudiée et comparée à celle des réseaux simples PCR39® et PMMA₃. Pour cela, les matériaux sont à moitié immergés pendant 10 min dans des solvants de polarité et de paramètre de solubilité différents. Ils sont ensuite essuyés puis séchés pendant 2 h sous hotte à température ambiante. Une première observation visuelle permet d'évaluer l'effet des solvants sur la surface des matériaux (Tableau 7). Les conditions expérimentales de ces essais ont été volontairement sévères afin d'observer plus facilement l'effet des différents solvants sur nos matériaux, les vitrages n'étant, bien sûr, pas destinés à être immergés dans un solvant lors d'une utilisation normale.

	Polarité (moment dipolaire en D)	Paramètre de solubilité (MPa^{1/2})⁵⁵	PMMA₃	RIP PCR39®/PMMA₃ (50/50)	PCR39®
Acétone	2.85	19.7	S	A	A
Ethanol	2.68	26.2	A	A	A
Dichlorométhane	1.55	20.2	S	L	A
White Spirit	<1	16.1	A	A	A

A : Aucun impact visuel ; L : Léger impact visuel ; S : impact visuel Significatif

Tableau 7 : Evaluation visuelle de l'impact des solvants sur l'aspect des réseaux simples PMMA et PCR39® et sur le RIP PCR39®/PMMA (50/50)

Aucun changement n'est observé sur le réseau PCR39®. Le RIP PCR39®/PMMA₃ (50/50) n'est affecté que très légèrement par le dichlorométhane. A l'inverse, le réseau PMMA₃ est modifié après son immersion dans le dichlorométhane (Figure 46-A) et l'acétone (Figure 46-B) alors qu'aucun changement n'est à répertorier après son immersion dans l'éthanol et le white spirit.

Afin de quantifier ces modifications, la zone immergée dans le solvant est caractérisée par des mesures au profilomètre.

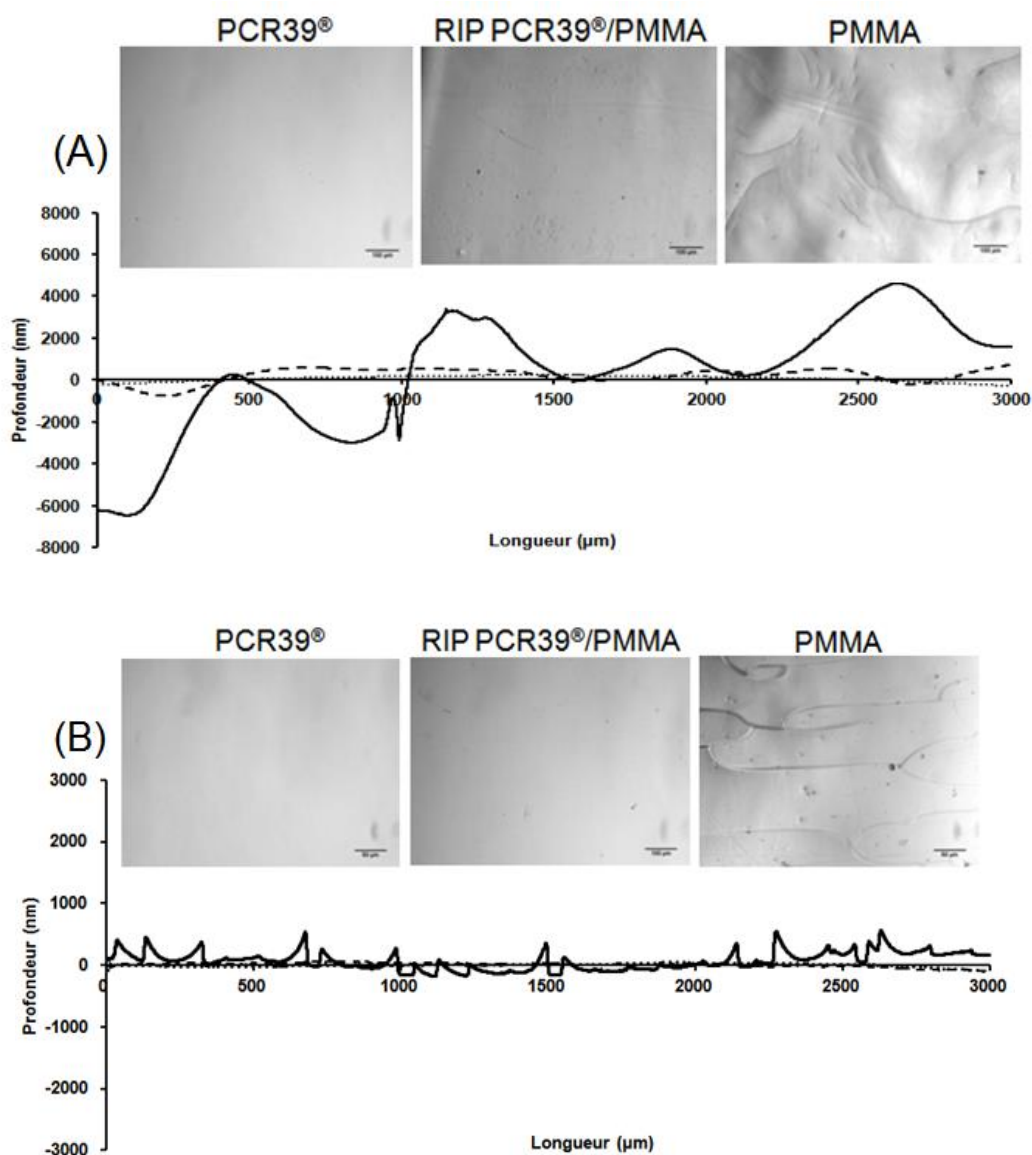


Figure 46 : Profils de la surface des réseaux simples PMMA (—) et PCR39® (...) et du RIP PCR39®/PMMA₃ (50/50) (---) après immersion dans (A) le dichlorométhane et (B) l'acétone. Au-dessus, photos de microscopie optique (Olympus BX 60) des réseaux PMMA₃ et PCR39® et du RIP PCR39®/PMMA₃ (50/50) après immersion- Grossissement x20

Les analyses au profilomètre confirment les observations visuelles réalisées sur les différents réseaux. Aucune déformation n'est mesurée à la surface du réseau PCR39®. Bien que la surface du réseau PMMA₃ soit plane avant immersion, une déformation de plus de 10 μm est observée après son immersion dans le dichlorométhane tandis que son immersion dans l'acétone entraîne la formation d'une surface rugueuse avec l'apparition de multiples craquelures (Figure 46). Le RIP PCR39®/PMMA₃ (50/50) ne présente aucune modification après immersion dans l'acétone et une très légère déformation de sa surface, comparativement au PMMA₃, après immersion dans le dichlorométhane.

En comparant les polarités des différents solvants, il semble que ce paramètre ne permette pas de prédire l'effet d'un solvant sur ces vitrages polymères. En effet, contrairement à l'éthanol (2,66 Debye), l'acétone (polarité de 2,85 D) endommage

fortement la surface du PMMA. Les résultats peuvent être mieux analysés en comparant les paramètres de solubilité, encore appelés paramètres de Hildebrand. En effet, les paramètres de solubilité entre le PMMA ($\delta_{\text{PMMA}} = 19,4 \text{ MPa}^{1/2}$) et l'acétone ou le dichlorométhane sont très proches, ce qui provoque un gonflement du PMMA par ces solvants et l'apparition de dommages en surface. Au contraire, les solvants dont les paramètres de solubilité sont différents de celui du PMMA ne gonflent que très peu le matériau. Enfin, cette analyse a permis de montrer que le RIP PCR39®/PMMA₃ (50/50) ne montre pas de modification de sa surface liée à une altération par un solvant. Ainsi, la présence du réseau PCR39® limite le gonflement du réseau PMMA et, par conséquent, son ajout au sein du RIP améliore la résistance aux solvants du RIP par rapport à celle du réseau simple PMMA.

Conclusion

Nous avons montré au cours de ce chapitre, qu'il est possible de synthétiser des Réseaux Interpénétrés de Polymères en combinant le PCR39® et le PMMA en différentes proportions. La bonne miscibilité de leurs monomères a permis de réaliser ces synthèses sans solvant. Ces deux réseaux sont synthétisés l'un après l'autre par polymérisation radicalaire lors d'une synthèse séquentielle. Le réseau de PMMA est formé dans un premier temps à 35 °C puis le réseau de PCR39® à 80 °C. Les RIPs obtenus sont transparents. Tous les RIPs, excepté le RIP PCR39®/PMMA_n(25/75), ont une morphologie de co-continuité des phases et une très bonne interpénétration de celles-ci avec des domaines de phases de moins de 100 nm comme les analyses par DMA laissent supposer. L'introduction du PCR39® dans le PMMA permet d'améliorer les propriétés de ce dernier. Ainsi, la résistance à la rayure est améliorée dès l'introduction de 25% en masse de PCR39® dans le RIP. Il en est de même pour la résistance aux solvants. La capacité du matériau à absorber les UV est elle aussi améliorée par l'addition du PCR39®. Il est, en effet, possible de décaler la longueur d'onde d'absorption d'environ 40 nm, à 310 - 315 nm. Ainsi la gamme de longueur d'onde des UV-B (280-315 nm) est presque totalement absorbée par le matériau.

L'étude de la faisabilité d'un tel matériau étant réalisée, il reste à connaître son comportement dans le temps. Comme tout matériau destiné à une utilisation longue, des études de vieillissement sont indispensables. Dans la suite nous nous sommes donc intéressé à l'étude du vieillissement de ces RIPs sous différentes conditions afin, dans un premier temps, de connaître son comportement vis-à-vis d'agressions extérieures et, dans un second temps d'essayer de déterminer les éventuels mécanismes de dégradations mis en jeu lors de ces vieillissements.

Références bibliographiques

- ¹ Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA Polymer Handbook, 4th ed. New York: Wiley **1999**.
- ² Snitzer, E. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 444–446.
- ³ Wrigglesworth, K. *Engineering Insight* **2012**, 13, 24-26.
- ⁴ Lee, C.-C.; Hsu, J.-C.; Jaing, C. *Thin Solid Films* **1997**, 295, 122–124.
- ⁵ www.tru-vue.com
- ⁶ IHS Chemical World Analysis - Polycarbonate **2012**.
- ⁷ Braun, D.; Chedron, H.; Rehaln, M.; Ritter, H.; Voit, B. In Polymer Synthesis: Fundamentals, Methods, Experiments, 5th Edition, Springer, Berlin, 2013.
- ⁸ Asaad Hamid, I. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B* **2009**, 267, 3209–3213.
- ⁹ Rubin, M. L.; Rubin, L.; Adams, G. *Surv. Ophthalmol.* **1986**, 30, 312–327.
- ¹⁰ Hill, D. J. T.; Perera, M. C. S.; Pomery, P. J.; Joseph, E. *Polymer* **1997**, 38, 695–702.
- ¹¹ Frounchi, M. *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 995–1000.
- ¹² Kolarik, J. A. N.; Lednický, F. *Polym. Eng. Sci.* **1992**, 32, 886–893.
- ¹³ Xu, S. A.; Tjong, S. C. *Eur. Polym. J.* **1998**, 34, 1143–1149.
- ¹⁴ Heikens, D.; Sjoerdsma, S. D.; Coumans, W. J. J. *Mater. Sci.* **1981**, 16, 429–432.
- ¹⁵ Dekkers, M. E. J.; Heikens, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 2389–2400.
- ¹⁶ Mahabadi, H. K.; O'Driscoll, K. F. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15, 283–300.
- ¹⁷ Dionisio, J.; Mahabadi, H. K.; Driscoll, K. F. O.; Abuin, E.; Lissi, E. A.; Quimica, D. De. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1979**, 17, 1891–1900.
- ¹⁸ Maxwell, I. A.; Russell, G. T. *Macromol. theory simulations* **1993**, 2, 95–128.
- ¹⁹ Perera, M. C. S. *Polymer* **1999**, 40, 1667–1676.
- ²⁰ Klemper D, Sperling LH, Utracki LA (Eds) Interpenetrating Polymer Networks, Advances in chemistry series 239. Washington, DC: American Chemical Society; 1994.
- ²¹ Suthar, B.; Xiao, H.; Klemper, D.; Frish, KC. In IPNs around the world : Science and Engineering, by SC Kim, LH Sperling, Wiley **1997**.
- ²² Derrough, N.; Rouf, C.; Widmaier, J. M.; Meyer, G. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48, 1183–1188.
- ²³ Gent, A. N.; Liu, G. L.; Mazurek, M. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1994**, 32, 271–279.
- ²⁴ Widmaier, J. M.; Nilly, A.; Chenal, J. M.; Mathis, A. *Polymer* **2005**, 3318–3322.
- ²⁵ Vancaeyzeele, C.; Fichet, O.; Boileau, S.; Teyssié, D. *Polymer* **2005**, 46, 6888–6896.
- ²⁶ Jayasuriya, M. M.; Hourston, D. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 124, 3558–3564.
- ²⁷ Desai, S.; Thakore, I. M.; Brennan, A.; Devi, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83, 1576–1585.
- ²⁸ Jones, D. S.; Bonner, M. C.; Gorman, S. P.; Akay, M.; Keane, P. F. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1997**, 8, 713–717.

-
- ²⁹ Kumar, H.; Kumar, A. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 1097–1104.
- ³⁰ Aoki, D.; Teramoto, Y. *Cellulose* **2011**, *18*, 1441–1454.
- ³¹ Singh, S.; Frisch, H. L.; Ghiradella, H. *Macromolecules* **1990**, *23*, 375–377.
- ³² Chakrabarti, R.; Chakraborty, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 1725–1735.
- ³³ Laskar, J.; Vidal, F.; Fichet, O.; Gauthier, C.; Teyssié, D. *Polymer* **2004**, *45*, 5047–5055.
- ³⁴ Dadbin, S.; Burford, R. P.; Chaplin, R. P. *Polym. Gels Networks* **1995**, *3*, 179–195.
- ³⁵ Dadbin, S.; Chaplin, R. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 3361–3370.
- ³⁶ Zhou, P.; Frisch, H. L. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1788–1794.
- ³⁷ Frisch, H. L.; Zhou, P.; Frisch, K. C.; Xiao, X. H.; Huang, M. W.; Ghiradella, H. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1031–1038.
- ³⁸ Zhou, P.; Frisch, H. L. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1992**, *30*, 2577–2585.
- ³⁹ Privalko, V. P.; Azarenkov, V. P.; Baibak, A. V.; Korskanov, V. V.; Titov, G. V.; Frisch, H. L.; Zhou, P. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 1052–1057.
- ⁴⁰ Hill, D. J. T.; Donnell, J. H. O.; Perera, M. C. S.; Pomery, P. J. *Science*. **1997**, *33*, 649–658.
- ⁴¹ Stansbury, J. .; Dickens, S. . *Dent. Mater.* **2001**, *17*, 71–79.
- ⁴² Delgado, R.; McNeill, D. M.; Hawley, M. C.; Demeuse, M. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34*, 734–741.
- ⁴³ Trommsdorff, V. E.; Kohle, H.; Lagally, P. *Die Makromol. Chemie* **1948**, *1*, 169–198.
- ⁴⁴ Norrish, R. G. W.; Brookman, E. F. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1939**, *171*, 147–171.
- ⁴⁵ Klemper D, Sperling LH, Utracki LA (Eds) *Interpenetrating Polymer Networks*, Advances in chemistry series 239. Washington, DC: American Chemical Society; **1994**, 3–38
- ⁴⁶ PPG CR39® product Bulletin, 2006
- ⁴⁷ Klemper D, Sperling LH, Utracki LA (Eds) *Interpenetrating Polymer Networks*, Advances in chemistry series 239. Washington, DC: American Chemical Society; **1994**, 39–76.
- ⁴⁸ Darras, V.; Peralta, S.; Boileau, S.; Teyssié, D.; Fichet, O. *Polym. Int.* **2010**, *59*, 743–748.
- ⁴⁹ Fox, T. G *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123–128
- ⁵⁰ Zhong, S.; Liu, C.; Na, H. *J. Memb. Sci.* **2009**, *326*, 400–407.
- ⁵¹ Gauthier, C.; Lafaye, S.; Schirrer, R. *Tribol. Int.* **2001**, *34*, 469–479.
- ⁵² Schirrer R., « Les craquelures dans les polymères », In : *Introduction à la Mécanique des polymères*, C. G'sell & J.M. Haudin, INPL Nancy, **1996**, 395–413.
- ⁵³ Demirci I., « Mécanique de l'endommagement par rayure de polymères », thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2004**.
- ⁵⁴ Balcar, N.; Barabant, G.; Bollard, C.; Kuperholc, S.; Keneghan, B.; Laganà, A.; Van Oosten, T.; Segel, K.; Shashoua, Y In *Studies in Cleaning Plastic, Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections* by Lavédrine, B.; Fournier, A.; Martin, G eds., Paris, **2012**, 225–269.

⁵⁵ Barton AFM Handbooks of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters, 2nd ed. CRC Press; **1991**.

⁵⁶ Rohman, G.; Lauprêtre, F.; Boileau, S.; Guérin, P.; Grande, D. *Polymer* **2007**, *48*, 7017-7028

Chapitre 2 : Vieillissement des RIPs PCR39[®]/PMMA

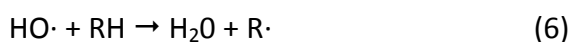
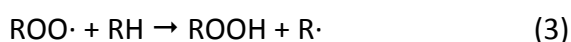
Comme tout matériau destiné à une utilisation de longue durée, tels que les vitrages, il est nécessaire d'évaluer préalablement leur vieillissement afin d'estimer leurs propriétés mécaniques et/ou optiques aux temps longs. En effet, le vitrage doit, par exemple, conserver ses propriétés de transparence dans des conditions normales d'utilisation. Ainsi, dans un musée, les vitrages sont exposés à la lumière en moyenne 8 heures par jour, dans une humidité variant entre 35 et 65% HR et une température de 18 et 22 °C. Il est donc important de comprendre leurs mécanismes de vieillissement dans ces conditions afin d'appréhender toute modification indésirable (jaunissement ou perte des propriétés mécaniques du matériau).

Dans la suite de ce chapitre un état de l'art sur les phénomènes de dégradation du PMMA et des polycarbonates de bisphénol A et de PCR39® est présenté. Cette étude sera complétée par une analyse du comportement des réseaux interpénétrés de polymères au cours du vieillissement. Puis, les résultats d'études de photovieillissements artificiel et naturel de RIPs PCR39®/PMMA seront présentés. L'influence de cette architecture sur le vieillissement du matériau, comparativement aux réseaux d'homopolymères PMMA et PCR39® sera alors discutée. Nous tenterons enfin de conclure sur les paramètres permettant de limiter le vieillissement de ces RIPs.

I- Etude bibliographique sur le vieillissement des matériaux à base de PMMA et de polycarbonate

I-1. Vieillissement photochimique du PMMA :

De manière générale, la dégradation photochimique des polymères est due à de la photo-oxydation^{1,2}. La photo-oxydation est liée à des réactions radicalaires dont les principales étapes de réaction sont décrites ci-dessous :



L'apport énergétique de la lumière permet d'abord la scission d'une liaison carbone-hydrogène de la chaîne macromoléculaire, conduisant à la formation de radicaux libres (Equation 1). Ces radicaux réagissent avec le dioxygène de l'air pour former des hydroperoxydes (Equations 2 et 3). Ces hydroperoxydes peuvent se décomposer et former des radicaux alkoxy et hydroxyle (Equation 4) qui peuvent alors réagir avec un hydrogène de la chaîne polymère pour former des fonctions alcool et/ou de l'eau et de nouveaux radicaux libres (Equation 5 et 6). Ces derniers réagissent avec le dioxygène pour former de nouveaux hydroperoxydes (Equation 2 et 3).

Parallèlement, la photodégradation peut également intervenir en α des fonctions cétone du polymère. Cette photodégradation se fait selon des réactions de Norrish de type I et II (Figure 47).

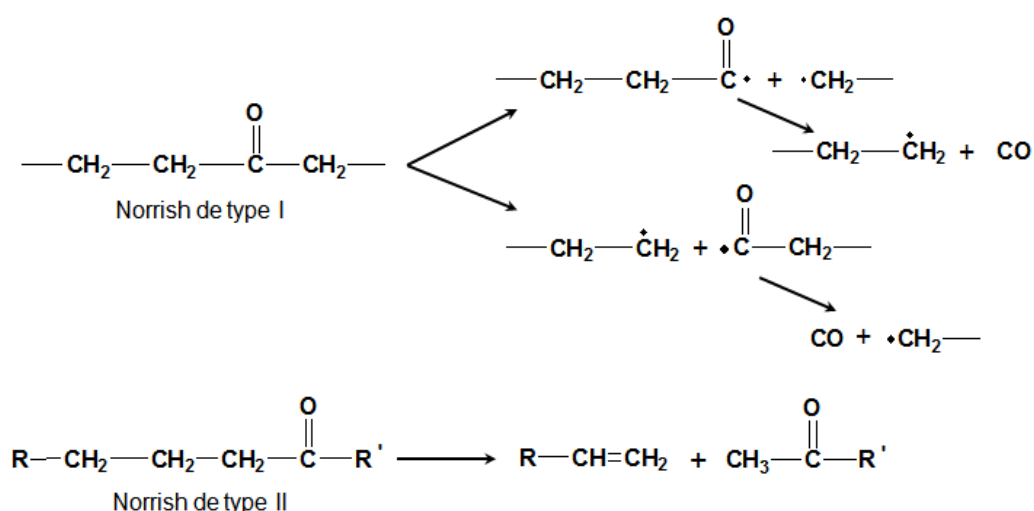


Figure 47 : Mécanismes réactionnels lors des réactions de Norrish de type I et II

La réaction de Norrish de type I génère des radicaux lors de la rupture des liaisons C-C en α de la fonction carbonyle. L'évolution de ce radical conduit ensuite à la formation de monoxyde de carbone. A l'inverse, la réaction de Norrish de type II entraîne l'élimination d'un hydrogène situé en γ du carbonyle. La perte de cet hydrogène est alors suivie d'une coupure de chaîne et d'un réarrangement entraînant la formation d'une liaison insaturée. Ces réactions amorcent des processus de dégradation complexes et conduisent à la formation de divers produits. Ainsi, C. Wochowski et al⁴ ont montré par spectrométrie de masse, que l'irradiation du PMMA par des UV à 248 nm, entraîne la formation de formiate de méthyle, de méthanoate, de méthanol, de groupements méthyle et d'autres fragments provenant des chaînes latérales, mais aucune trace d'eau n'est détectée (Figure 48).

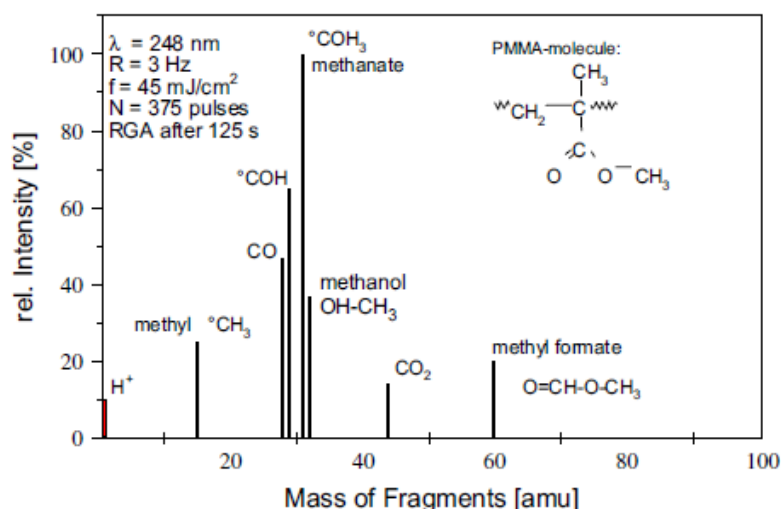


Figure 48 : Spectre de masse d'un PMMA après son irradiation à 248 nm

Ces analyses ont été couplées à des analyses par spectroscopie FTIR (Figure 49), afin notamment d'identifier la formation des hydroxyles.

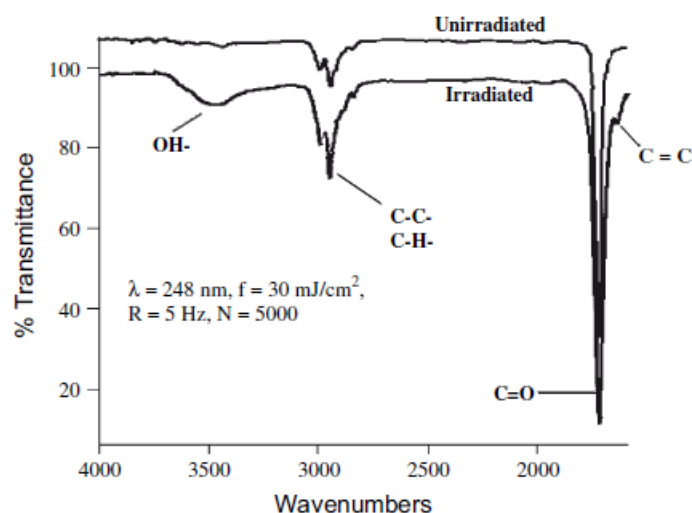


Figure 49 : Spectre IR avant/après irradiation du PMMA à 248 nm

Les spectres enregistrés sur le PMMA, avant et après son irradiation, confirment la formation de méthanol associée à l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique des fonctions alcool centrée à 3500 cm^{-1} ainsi que la présence d'une bande d'absorption à 1650 cm^{-1} correspondant à des liaisons C=C en accord avec une réaction Norrish de type II. L'apparition de certaines de ces bandes a été expliquée par le mécanisme proposé sur la Figure 50.

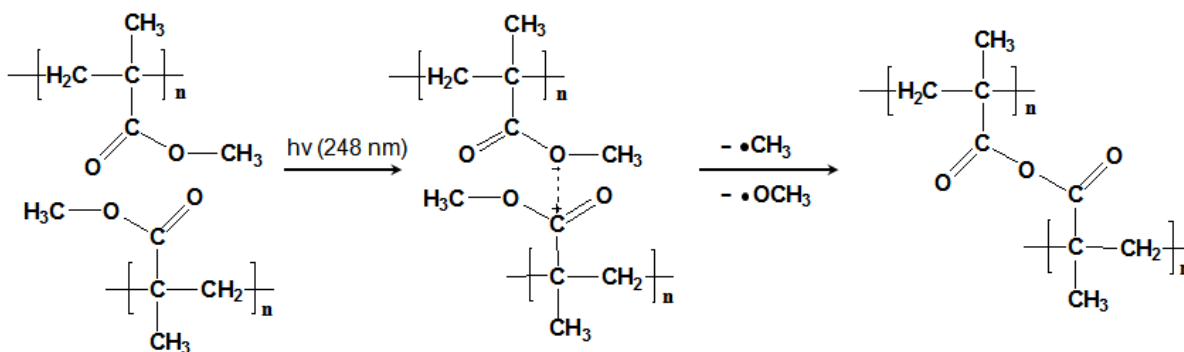


Figure 50 : Mécanisme réactionnel de la dégradation du PMMA lors du vieillissement aux UV à 248 nm⁴

La formation du méthanol serait due à la rupture de la fonction méthoxy en α du carbonyle de la fonction méthacrylate associée simultanément à une réaction de réticulation entre deux chaînes de PMMA.

Par ailleurs, la photo-oxydation du PMMA ($M_w = 100000 - 300000 \text{ g.mol}^{-1}$) a également été étudiée sur des échantillons d'une épaisseur de 40 à 100 μm exposés à un rayonnement de longueurs d'ondes supérieures à 300 nm, à 60 °C⁵. Les spectres FTIR enregistrés après différents temps d'exposition sont présentés sur la Figure 51.

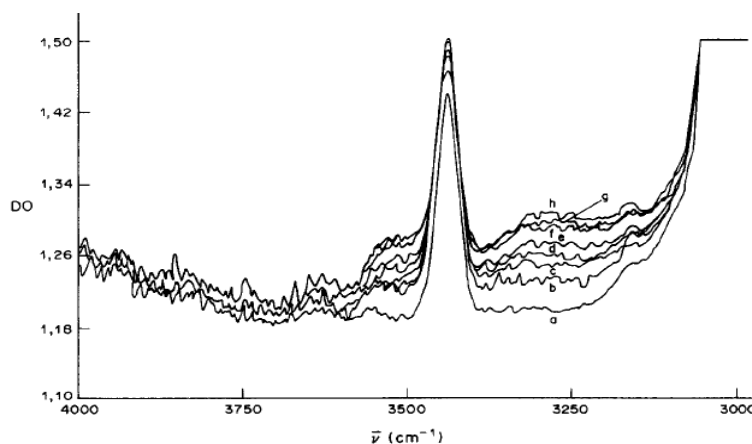


Figure 51 : Evolution du spectre FTIR dans le domaine 4000-3000 cm^{-1} du PMMA exposé au UV ($\lambda > 300 \text{ nm}$) à 60 °C pendant (a) 0 ; (b) 48 ; (c) 98 ; (d) 149 ; (e) 248 ; (f) 413 ; (g) 596 et (h) 950 heures⁵.

Deux bandes larges d'absorption apparaissent à 3530 et 3320 cm^{-1} . Elles ont été attribuées à des groupements alcooliques associés par liaisons hydrogène, soit à des groupements esters (3530 cm^{-1}), soit entre eux par liaisons hydrogène également (3320 cm^{-1}). Deux autres bandes peuvent également être observées à 3630 et 3550 cm^{-1} . Elles seraient dues à de l'eau absorbée par le PMMA qui devient plus hygroscopique au cours de la photo-oxydation. En effet, ces bandes ne sont pas détectées lorsque les spectres IR sont enregistrés à 60 °C sous atmosphère sèche. Parallèlement, une bande d'absorption à 1640 cm^{-1} diminue au cours de l'irradiation. Cette bande est celle d'insaturations (monomère résiduel, insaturations terminales) qui absorberaient les UV pour former des

radicaux qui amorceraient la photodégradation du polymère⁶. Il a été également montré que la photo-oxydation a lieu principalement dans une couche superficielle d'environ 500 µm en raison de la limite de diffusion de l'oxygène dans la matrice polymère. Ce résultat a été confirmé dans une autre étude dans laquelle la formation de groupement carboxyle est limitée à la surface d'un PMMA exposé à des longueurs d'onde comprise entre 240 et 425 nm⁷.

Le vieillissement photochimique entraîne également des modifications sur la chaîne carbonée qui peuvent être suivies par spectroscopie FTIR entre 1500 et 750 cm⁻¹. Par exemple, X. Colom et al⁸ ont étudié le vieillissement artificiel d'un PMMA (Plexiglas 8N, Tg = 117 °C), induit par une lampe à arc au Xénon simulant les rayonnements solaires de longueur d'onde supérieure à 300 nm. Le PMMA a été exposé pendant 1570 heures et analysé par FTIR au cours du vieillissement. Ces analyses montrent qu'après environ 400 heures, des liaisons carbone-hydrogène sont rompues ce qui entraîne la formation de radicaux libres sur la chaîne carbonée principale (Figure 52). De 400 à 1570 heures, la chaîne carbonée principale serait coupée (Structure A), la perte d'un méthyle (Structure B) aurait lieu comme schématisé sur la Figure 52.

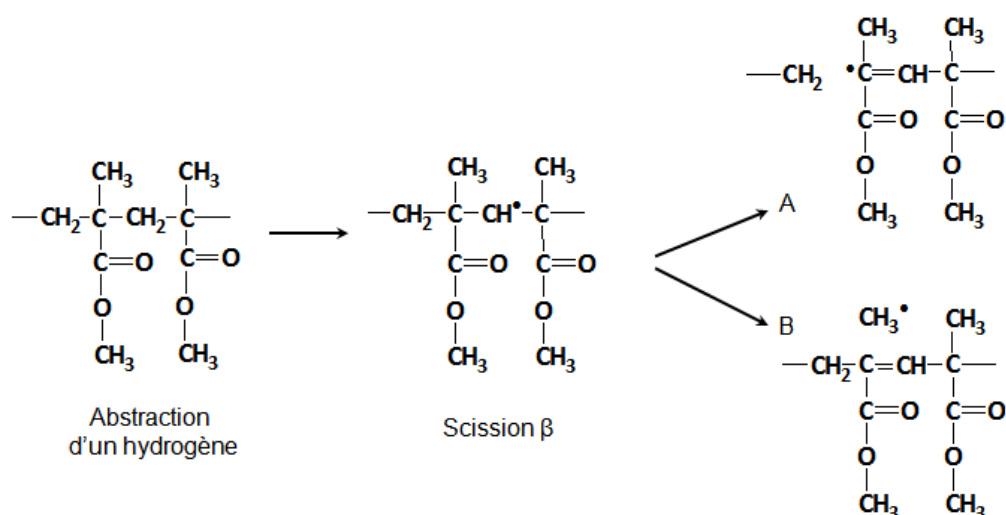


Figure 52 : Représentation des étapes de dégradation lors du vieillissement du PMMA

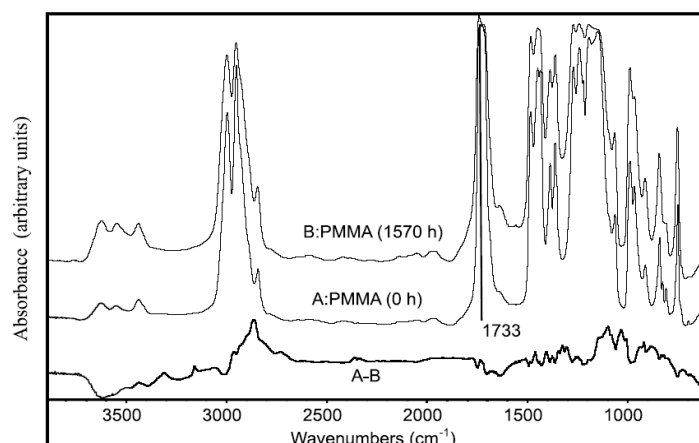


Figure 53 : Spectre IR du PMMA, A : avant vieillissement ; B : après 1570h de vieillissement ; A-B : Soustraction des courbes (A – B)

En effet, la différence entre les spectres FTIR avant et après 1570 h de vieillissement (Figure 53) révèle l'apparition de bandes à 990, 966 et 840 cm^{-1} , correspondant à la structure A $\text{CH}_3\text{R}_1\text{C}=\text{CHR}_2$ (Figure 52). La formation de la structure B (Figure 52) conduit à la perte d'un méthyle qui expliquerait la diminution de l'absorbance des bandes à 1484, 1386 et 1270 cm^{-1} . La photodégradation du PMMA entraîne davantage la formation de la structure A puisque l'absorbance des bandes caractéristiques augmentent d'environ 35% alors que la perte du méthyle ne représente que 6% de diminution d'absorbance. Notons que la différence entre les spectres révèle également l'apparition de bandes vers 3500 cm^{-1} correspondant, comme nous l'avons vu précédemment⁴, à la formation d'hydroperoxydes et d'alcools.

Les changements dans la structure du PMMA ont également été suivis par DSC (Figure 54).

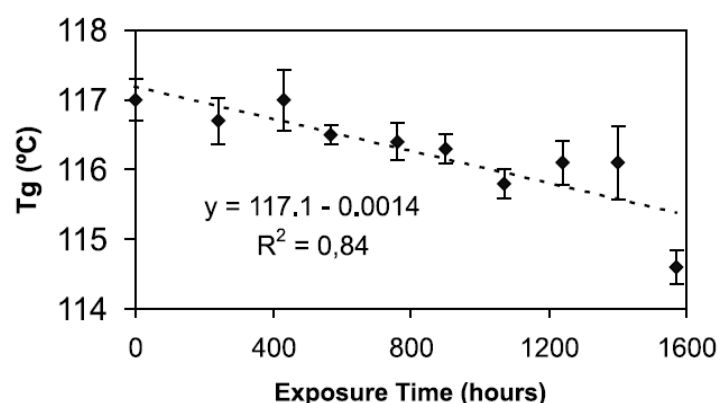


Figure 54 : Tg du PMMA en fonction du temps de vieillissement

Au cours de ce vieillissement, la température de transition vitreuse du PMMA passe de 117 à 115 °C après 1570 h de vieillissement ce qui est en accord avec une diminution de

la masse molaire du PMMA et donc avec un mécanisme de rupture de chaînes. Néanmoins, cette différence ne nous semble pas significative. En effet, lorsqu'une résine époxyde (DGEBA)⁹ est exposée à une forte dose d'irradiation (de 0 à 2,5 MGy), la Tg diminue alors de 110 à 90 °C du fait des réactions conduisant à la scission de chaînes.

Les analyses combinées de spectroscopie infrarouge et de spectrométrie de masse permettent donc de mettre en évidence certains mécanismes de photodégradation comme les réactions de coupures de chaînes, entraînant dans un cas la formation de liaison C=C, et les réactions de réticulation provoquant la formation de méthanol. La photo-oxydation favorise également l'apparition de groupements hydroxyle.

Outre l'identification des mécanismes moléculaires se produisant lors de la photodégradation du PMMA, certaines études se sont intéressées aux effets de ce vieillissement sur les propriétés thermomécaniques du PMMA. S. Eve et J. Mohr¹⁰ ont analysé l'évolution de la résistance à l'élongation et à la rupture, et le module de Young d'un PMMA réticulé en fonction de la quantité d'UV reçue. Préalablement, les matériaux ont été analysés par FTIR et leurs conclusions sont semblables à celles des autres études^{4,5,8}. Ils ont notamment constaté l'apparition de fonctions caractéristiques de rupture de chaînes. Ainsi, la dégradation photochimique du polymère est accompagnée d'une diminution de l'élongation à la rupture dépendante de la dose d'UV reçue (Figure 55).

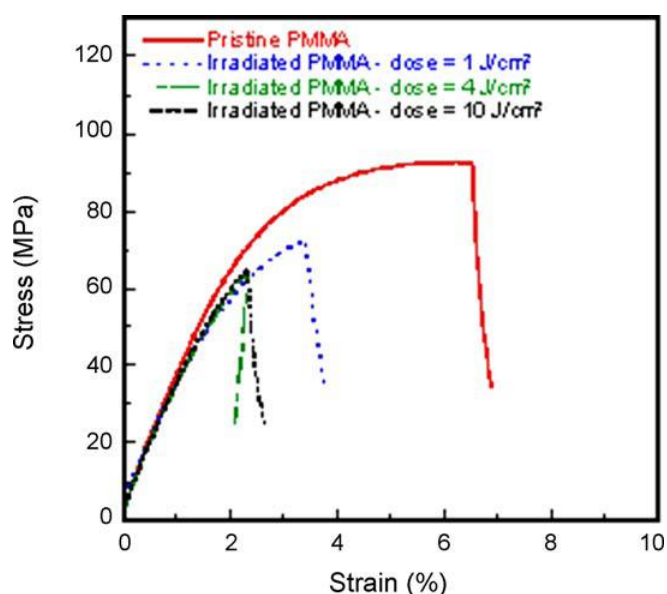


Figure 55 : Courbes de contrainte/déformation d'un PMMA réticulé en fonction de la dose d'UV reçue

Plus la dose d'UV est importante (10 J.cm^{-2}), plus la contrainte à la rupture diminue (de 90 à 60 MPa environ). Cette diminution correspond à des scissions de chaînes car les caractéristiques mécaniques d'un polymère diminuent généralement avec sa masse molaire. En revanche, le module d'Young du matériau dépend peu de la dose d'irradiation. Ce résultat peut être expliqué par l'épaisseur importante de l'échantillon ($600 \mu\text{m}$). En effet, les

plus fortes modifications engendrées par l'exposition aux UV, ont lieu sur une épaisseur inférieure à 10 μm , soit sur 3% du matériau. L'évolution du module élastique de surface a donc été évaluée par micro-indentation. Les modules d'Young de surface d'un PMMA linéaire et d'un PMMA réticulé ont été alors étudiés en fonction de la dose d'irradiation. (Figure 56).

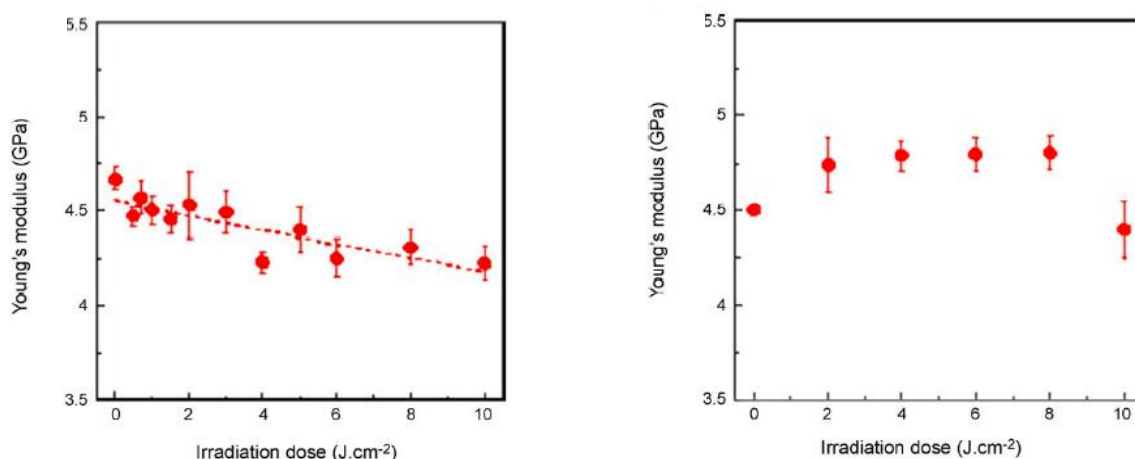


Figure 56 : Evolution du module d'Young de surface en fonction de la dose d'irradiation d'un PMMA (a) réticulé à 80% et (b) linéaire

Le module d'Young du PMMA réticulé décroît régulièrement de 4,75 à 4,25 GPa avec l'augmentation de la dose d'UV de 0 à 10 J.cm⁻². Ainsi, lorsque le PMMA est déjà fortement réticulé, seules les ruptures de chaîne ont lieu lors de l'exposition aux UV. Cependant, lorsque le PMMA est linéaire, le module d'Young augmente de 4,50 à 4,75 GPa lorsque l'irradiation est comprise entre 2 et 8 J.cm⁻². Cette augmentation est caractéristique d'une réticulation du matériau, du moins en surface. Puis, lorsque la dose est de 10 J.cm⁻², le module du PMMA linéaire décroît en dessous de 4,5 GPa ce qui peut correspondre à des scissions de chaîne.

Ces ruptures de chaînes ont également été mises en évidence sur du PMMA linéaire ($M_n = 284\,000\text{ g.mol}^{-1}$) soumis à un rayonnement à 259 nm à température ambiante et sous air.¹¹ Après irradiation, la résistance à la traction et l'élongation à rupture du PMMA diminuent respectivement de 69,5 à 30,1 MPa et de 5,5 à 3,9%. Ces résultats ont été attribués à des ruptures de chaînes lors du vieillissement. Ces conclusions ont été vérifiées par des mesures en SEC du PMMA vieilli puis dissout dans le THF : sa masse molaire n'est alors plus que de 67 000 g.mol⁻¹.

Lors d'une exposition prolongée aux UV, le PMMA subit donc des ruptures de chaînes avec formation de petites molécules, mais une post réticulation est également possible. Il est à noter qu'aucune différence d'aspect visuel du polymère n'a été observée.

De la même manière, les différents polycarbonates ont également fait l'objet d'études de photovieillissement. En fonction de leur caractéristique, notamment la présence de groupement phényle dans le polycarbonate de bisphénol A, il faut s'attendre à un comportement différent de celui du PMMA.

I-2. Vieillissement des Polycarbonates

Etant donné l'importance du polycarbonate de bisphénol A, nous avons choisi de consacrer quelques pages à son photovieillissement avant de s'intéresser à celui des polycarbonates aliphatiques.

I-2.1. Le polycarbonate de bisphénol-A (PCBA) :

Le photovieillissement du polycarbonate de bisphénol-A provoque généralement des réarrangements de type photo-Fries responsable de la coloration du polymère. Ce réarrangement correspond à une rupture en α de la fonction carbonyle suivie de la formation d'un ester (Figure 57). Il s'en suit la formation de phénylsalicylate qui peut lui-même subir une coupure de sa liaison C-O puis un réarrangement de photo-Fries, il se forme alors du dihydroxybenzophénone.

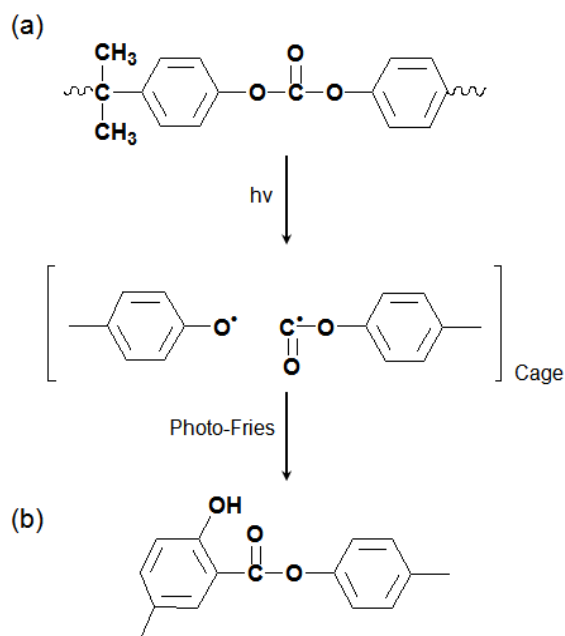


Figure 57 : (a) Produit du réarrangement de Photo-Fries et (b) Structure du phénylsalicylate

Les produits de dégradation du PCBA peuvent être suivis par des analyses spectroscopiques. Par exemple, du PCBA a été exposé à 254 nm, sous vide, d'une part, et sous air, d'autre part¹². Lors de l'exposition sous vide, des bandes d'absorption apparaissent à 1689, 3217, 3470 et 3547 cm^{-1} (Figure 58-a). Elles correspondent respectivement à la formation de fonctions ester, hydroxyle lié et hydroxyle libre et de groupements phénoliques. Ces spectres ne révèlent pas de différence avec ceux réalisés sous oxygène jusqu'à 13h de vieillissement. Au-delà, une différence apparaît dans la région d'absorption des hydroxyles (3100-3600 cm^{-1}). En effet, la bande à 3230 cm^{-1} devient alors plus intense que celle à 3470 cm^{-1} (Figure 58-b). De plus, contrairement au vieillissement réalisé sous vide, les bandes d'absorption caractéristiques des groupements aromatique et aliphatique diminuent durant toute la durée du vieillissement sous oxygène. Ainsi, comme souvent, l'oxygène joue un rôle important lors de la dégradation photochimique du PCBA. Les produits de réaction sont de nature et/ou en quantité différentes suivant les conditions. La photo-oxydation n'intervient que dans les cinq microns de surface du matériau.

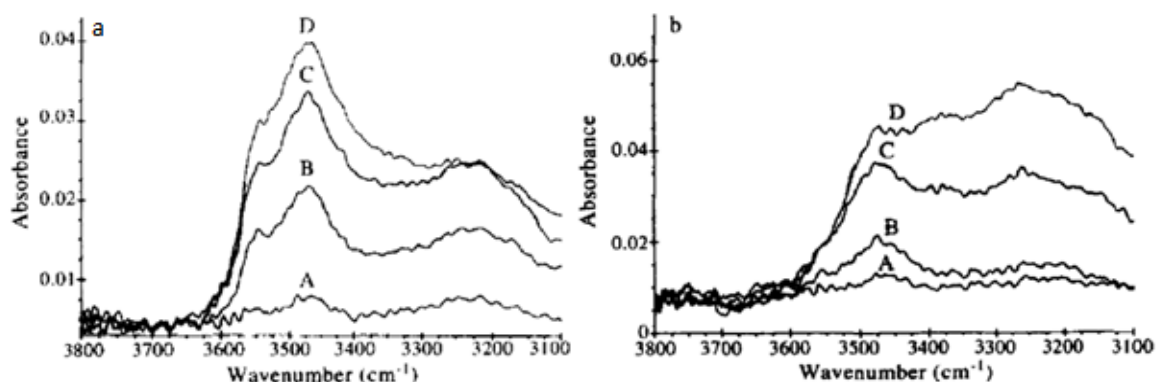


Figure 58 : Spectres FTIR du PCA exposé à 254 nm (a) sous vide et (b) sous air pendant (A) 30 min, (B) 15 h, (C) 56 h et (D) 713 h

Par ailleurs, d'autres résultats montrent que les espèces produites dans les premiers temps du vieillissement induisent l'oxydation radicalaire du PCBA qui, contrairement à celle du PMMA, peut être suivie par spectroscopie UV-visible. Ainsi, Mailhot et al¹³ ont étudié le vieillissement du PCBA exposé aux rayonnements représentatifs de ceux du spectre solaire, à 60 °C par spectroscopies UV-visible (Figure 59-a) et IRTF (Figure 59-b).

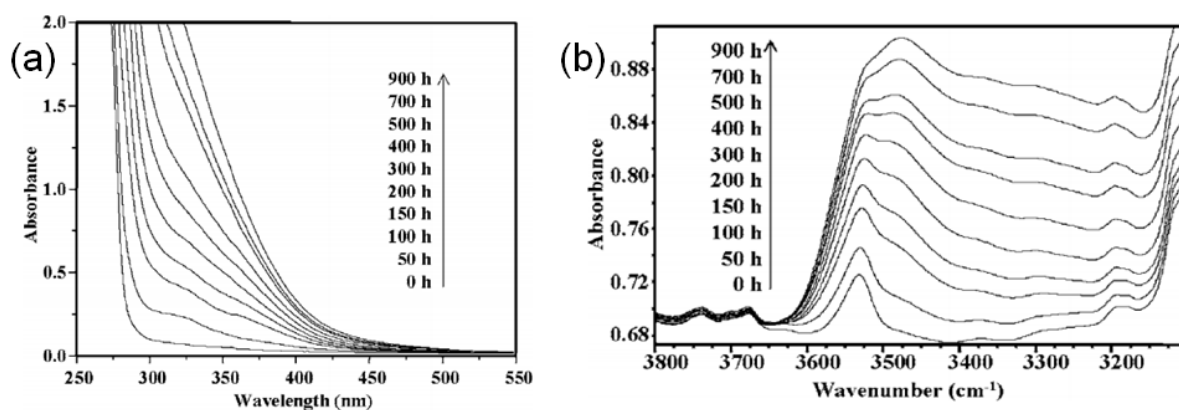


Figure 59 : Effet du temps d'irradiation sur les spectres (a) UV-Visible et (b) IR du PCBA

Initialement, le PCBA coupe les rayonnements UV à 275 nm. Après 50 h d'exposition, de nouvelles bandes d'absorption apparaissent à environ 320 et 355 nm. Elles ont été attribuées à des réarrangements de photo-Fries de la fonction carbonate. A des temps d'irradiation plus long, l'absorption devient très intense en dessous de 450 nm du fait de la formation d'espèces colorées lors des réactions de photo-oxydation des cycles aromatiques. Ces espèces sont responsables du jaunissement du PCBA irradié. Simultanément, des changements significatifs sont détectés sur les spectres IR dans la région 3000-3800 cm^{-1} . La bande d'absorption à environ 3470 cm^{-1} , caractéristique de la formation d'hydroxyle sous forme d'alcools, d'acides et d'hydroperoxydes, augmente avec le temps d'exposition.

Ainsi la dégradation du PCBA peut être suivie par spectroscopie UV-Visible du fait de l'augmentation de l'absorbance en dessous de 450 nm, représentative du jaunissement du matériau et par spectroscopie Infrarouge avec l'augmentation de la bande d'absorbance à 3470 cm^{-1} .

Comme pour le PMMA, la photo-oxydation du PCBA augmente la réticulation en surface du matériau. Cela a été mis en évidence, par exemple, par des mesures de modules de Young de surface de PCBA exposé à des rayonnements de longueurs d'onde supérieures à 300 nm¹⁴. Dans les premiers temps d'exposition (< 100 h), la Tg diminue de 150 à 130 °C. Cette diminution correspond, selon les auteurs, à une modification du volume libre induit par les changements de structures chimiques résultant de réarrangement de photo-Fries. Pour des temps de vieillissement compris entre 100 et 700 h, la Tg augmente de 130 à 165 °C avec, simultanément une augmentation du module de Young de 1 à 2,5 GPa. Ces changements indiquent une modification de la mobilité des chaînes corrélée à une post-réticulation du réseau. Une autre étude, dans laquelle le photovieillissement a été réalisé dans des conditions équivalentes, corrèle les changements de microdureté de surface aux modifications chimiques de la structure du polycarbonate identifiées par spectroscopie FTIR¹⁵.

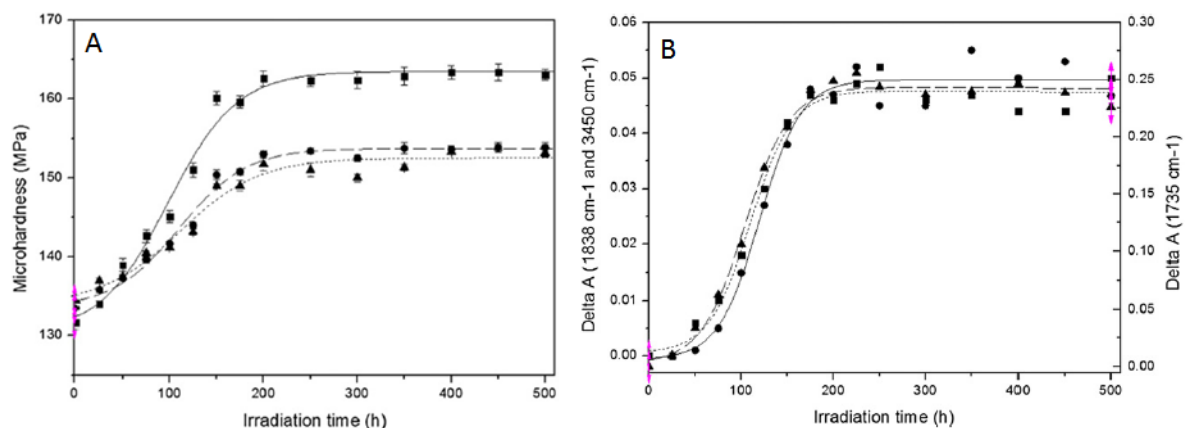


Figure 60 : (A) Microdureté et (B) Absorbances à 3450, 1735 et 1838 cm^{-1} du polycarbonate de bisphénol A en fonction du temps de vieillissement

Les valeurs des propriétés mécaniques et spectroscopiques atteignent toutes les deux un plateau après environ 200 h d'irradiation (Figure 60). Les bandes d'absorption apparaissant à 3450, 1735 et 1838 cm^{-1} correspondent à la formation d'hydroperoxydes et d'alcools qui entraînent alors une augmentation de l'absorbance dans le domaine UV-Visible comme cela a été montré précédemment¹³. Cette augmentation d'absorbance limite la pénétration des UV dans le matériau à des profondeurs n'excédant pas 15 μm . Ainsi, après un certain temps d'exposition, l'ensemble des sites réactifs ont réagi et les réactions d'oxydation s'arrêtent.

I-2.2. Le poly(diéthylène glycol bisallylcarbonate) (PCR39®)

Le PCR39® a également fait l'objet d'études de vieillissement. La principale différence dans son comportement par rapport à celui du PCBA provient de l'absence de cycle aromatique dans sa structure. Il est alors intéressant d'identifier ses mécanismes de dégradation et si possible, de faire un lien avec ceux du PCBA.

K.C.C. Tse et al¹⁶ ont étudié l'effet des UV de différentes longueurs d'onde (UVA : 340-380 nm, UVA + UVB : 300-380 nm et UVC : 250-300 nm) sur le PCR39® dans le cadre de son utilisation comme détecteur nucléaire. Ils ont montré que les UVA n'entraînent aucune modification du spectre infrarouge du matériau (4000-400 cm^{-1}), ce qui indique ni scission de chaîne, ni réticulation. Pour une irradiation associant UVA et UVB, une très faible différence d'absorbance caractéristique de scissions de la chaîne polymère du PCR39® est détectée. Parallèlement, une augmentation de l'absorbance entre 3700 à 3100 cm^{-1} indique la formation de groupements hydroxyle et hydroperoxyde. Par ailleurs, l'exposition aux UVC entraîne la diminution des bandes à 879 cm^{-1} (déformation C-H) et à 1140 cm^{-1} (élongation C-O-C), ainsi qu'une augmentation de la bande à 3550 cm^{-1} (élongation O-H).

La photo-oxydation du PCR39® débiterait par une modification des groupes chromophores (liaisons C=C des groupements allylique résiduels (Figure 61) et C=O du groupement carbonyle (Figure 62)).

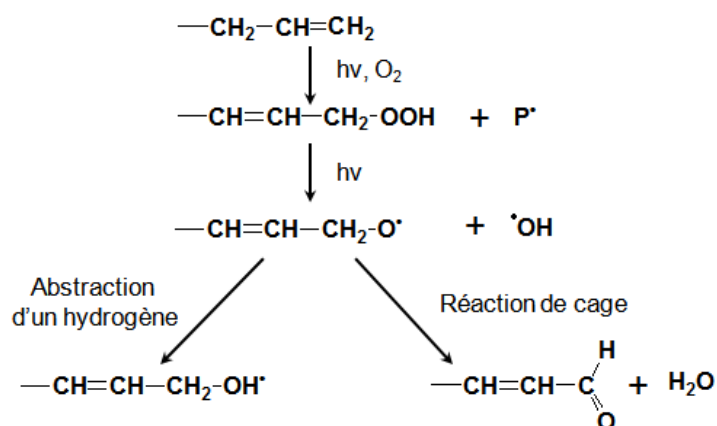


Figure 61 : Photo-oxydation du groupe allylique

La photo-oxydation des groupements allyliques entraîne, dans un premier temps, la formation d'un hydroperoxyde. Il s'en suit une rupture homolytique du groupement hydroperoxyde et la formation d'un radical actif. Enfin deux types de réactions peuvent avoir lieu, soit l'abstraction d'un atome d'hydrogène entraînant la formation d'un alcool en bout de chaîne, soit une réaction de cage, c'est-à-dire que les deux radicaux formés réagissent ensemble¹⁷, avec la formation d'un aldéhyde.

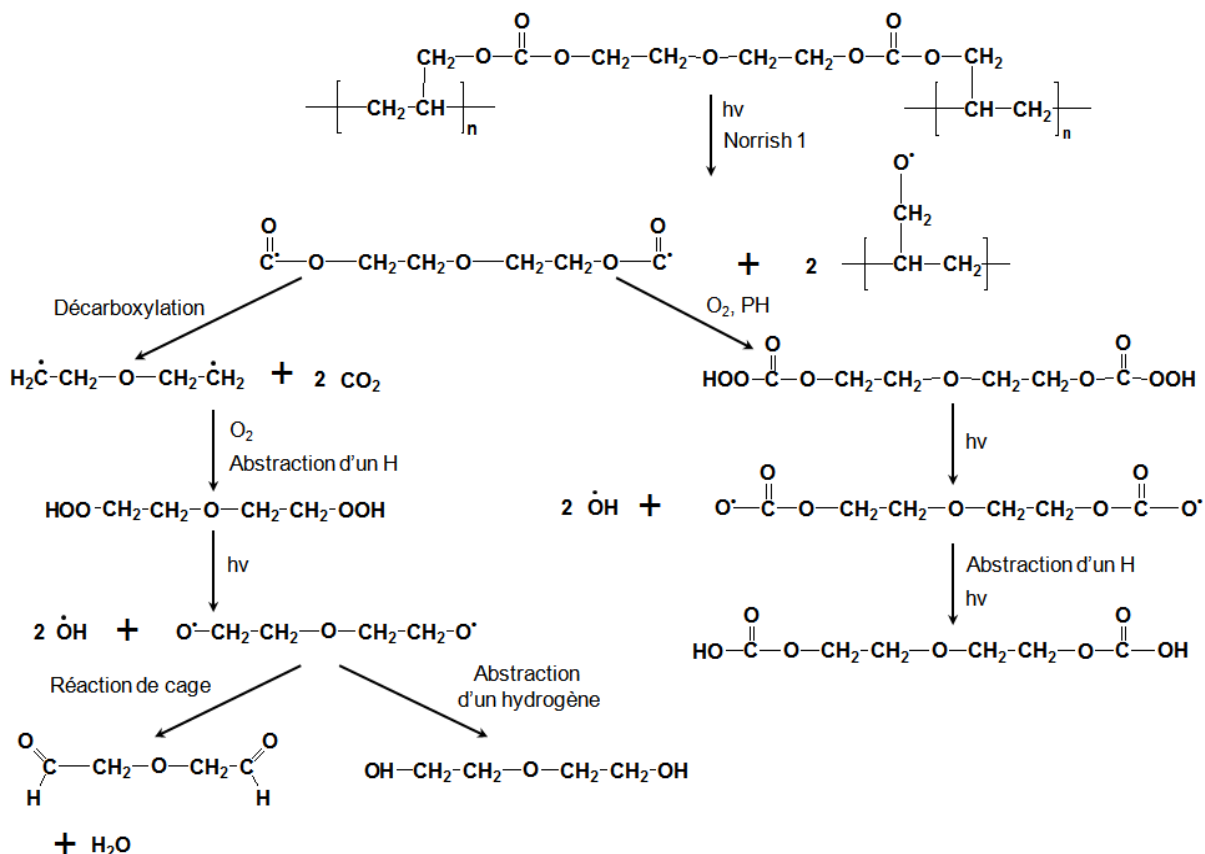


Figure 62 : Photo-oxydation du groupe carbonyle

La photo-oxydation du groupement carbonyle provoque, dans un premier temps, une réaction de Norrish de type 1 qui entraîne une rupture homolytique du carbone en α du carbonyle et la formation de deux radicaux. Deux réactions peuvent être obtenues alors :

- Soit une décarboxylation avec dégagement de CO_2 suivie de la formation de groupement hydroperoxyde puis, comme pour les groupements allyliques, de la formation d'un aldéhyde ou d'un alcool suivant qu'il y ait une réaction de cage, ou une abstraction d'hydrogène.
- Soit la formation de macroradicaux qui sont ensuite oxydés en hydroperoxyde en présence d'oxygène. Le groupe hydroperoxyde peut alors subir une rupture homolytique pour former à la fois des radicaux alcoxyle et hydroxyle. Par l'action de la lumière puis l'abstraction d'un atome d'hydrogène, des groupements carboxyle se forment.

La photo-oxydation peut également affecter les groupements éther (Figure 63).

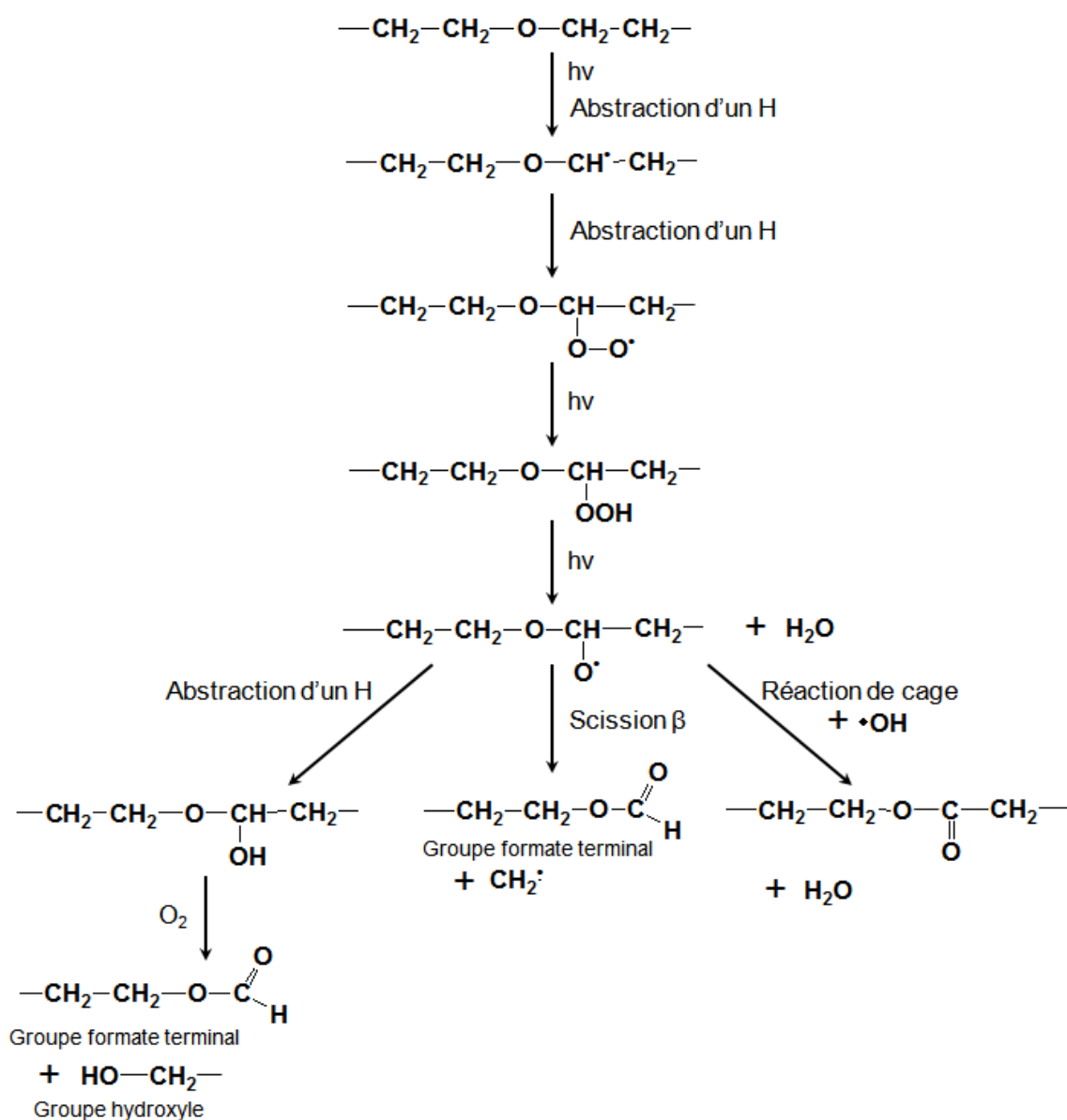


Figure 63 : Photo-oxydation du groupe éther

Dans ce mécanisme, la perte d'un hydrogène en α de l'oxygène de la fonction éther est suivie, en présence d'oxygène, de la formation d'un hydroperoxyde. L'action continue des UV entraîne ensuite la scission du groupement hydroperoxyde en radical hydroxyle et radical oxygène sur la chaîne principale. A ce stade plusieurs réactions peuvent avoir lieu :

- une perte d'hydrogène entraînant la formation d'un alcool
- une scission β provoquant la formation d'un aldéhyde et d'un radical en bout de chaîne
- une réaction de cage, par l'action du radical hydroxyle précédemment formé, formant ainsi une cétone avec élimination d'eau.

Les UVC (300-250 nm) dégradent donc le PCR39® en présence d'oxygène. Cependant, la post-réticulation provoquée permet de diminuer la diffusion de l'oxygène dans le matériau et donc le taux de scission de chaînes lors de la dégradation. Ces mécanismes, communs à de nombreux polymères, ont déjà été discutés précédemment avec le polycarbonate de bisphénol A^{14,15} et le PMMA¹¹.

El Ghazaly et al¹⁸ ont également étudié, par spectroscopie UV-Vis, l'effet sur le PCR39® d'une exposition aux UVC (254 nm) pendant différents temps (Figure 64).

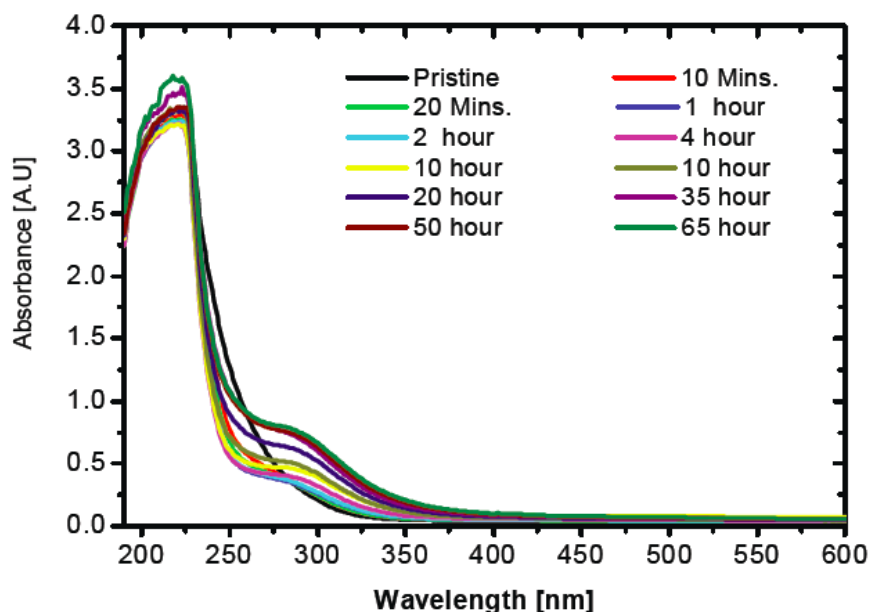


Figure 64 : Spectres UV-Vis d'un PCR39® après différents temps d'exposition aux UVC de longueur d'onde 254 nm

Les auteurs ont attribué la forte bande d'absorption entre 190 et 270 nm à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ associées à des insaturations. Au cours de l'irradiation, alors que le spectre reste quasiment inchangé dans le visible, une nouvelle bande d'absorption apparaît vers 290 nm et son intensité croît durant les 10 premières heures d'irradiation. Le PCR39® est donc bien sujet à la photodégradation mais cette dernière semble limitée à une couche superficielle, comme cela est également le cas pour le PCBA et le PMMA. Kaczmarek et al¹⁹ ont également observé l'apparition de cette bande d'absorption entre 250 et 400 nm à la suite d'une exposition aux UV à 254 nm.

En conclusion, les polycarbonates, qu'ils soient de bisphénol A ou de CR39®, sont donc sensibles à la photo-oxydation. Au cours du vieillissement, des fonctions hydroxyle apparaissent et peuvent être détectées par spectroscopie infrarouge dans la région $3000-3700 \text{ cm}^{-1}$.

Cette étude bibliographique nous a permis d'identifier les bandes caractéristiques des différents produits formés au cours de la photodégradation du PCR39® et du PMMA. Ces dernières sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 8 : Bandes caractéristiques du photovieillissement du PMMA et du PCR39®

PMMA		
Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Fonctions	Références
3630	eau	7
3320	Alcools liés entre eux	7
3530	Alcool lié à un groupement ester	4,7,8
1640-1650	C=C	6,7
PCR39®		
Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Fonctions	Références
3520	Alcool lié	16
1140	Elongation C-O-C	16
879	Déformation C-H	16

Par ailleurs, les architectures RIPs ont principalement fait l'objet d'étude de vieillissement physique^{20,21,22} car ces matériaux sont généralement conçus pour être sollicités mécaniquement. Néanmoins, pour des vitrages polymères, l'une des causes de leur dégradation sera leur exposition à la lumière du jour. Ainsi, seules quelques études de photovieillissement d'architecture semi-RIP et RIP ont été identifiées et sont maintenant présentées.

I-3. Vieillissement photochimique des Réseaux Interpénétrés de Polymères

D. Rosu et al²³ ont étudié l'effet des UV ($\lambda > 300$ nm) sur des réseaux semi-interpénétrés associant du polyuréthane (PU) à une résine époxyde. Pour montrer le rôle protecteur du réseau époxyde sur le polyuréthane, les bandes d'absorption à 1535 cm⁻¹ et à 1727 cm⁻¹ caractéristiques, respectivement des liaisons N-H et C=O de la fonction amide du polyuréthane, ont été suivies en fonction du temps d'exposition sur des semi-RIPs contenant de 95 (S-IPN-1) à 60% de PU(S-IPN-5) (Figure 65).

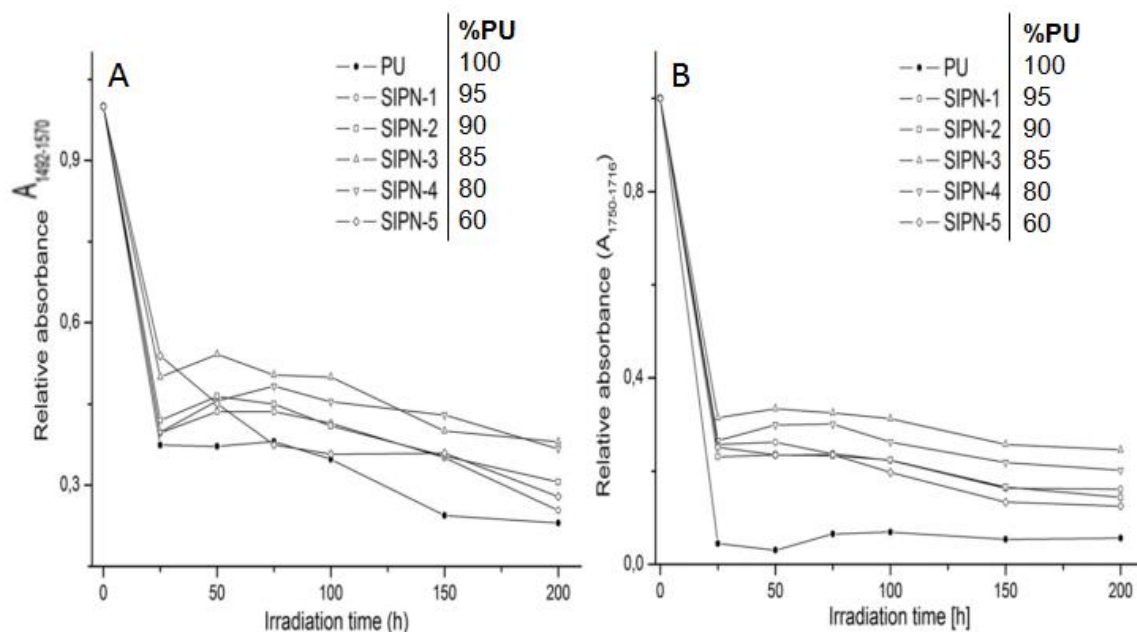


Figure 65 : Absorbance relative des bandes d'absorption à (A) 1535 et (B) 1727 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation

La diminution de la bande à 1535 cm^{-1} est due à un mécanisme de type photo-Fries alors que celle de la bande à 1727 cm^{-1} correspond à une réaction de type Norrish. La diminution de ces bandes est moins importante dans les semi-RIPs que dans le polyuréthane seul, et cela quelle que soit leur composition. Le réseau époxyde protège donc le polyuréthane dans les Semi-RIPs. Cette protection dépend toutefois de la composition du matériau. En effet, la diminution des bandes d'absorption est minimale (protection maximale) lorsque le semi-RIP contient 15% de résine époxyde. Jusqu'à cette proportion, le semi-RIP est plus opaque que le PU seul (film transparent) lors de son exposition. Lorsque la proportion de résine époxyde est plus importante, une séparation de phase a lieu lors de la synthèse du matériau et l'effet protecteur de la résine époxyde disparaît.

Par ailleurs, une architecture RIP a été utilisée pour protéger une résine époxyde de diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) du photovieillissement sous UV, au cours duquel elle subit des réactions de coupure de chaînes²⁴. Elle a été associée au sein d'un RIP avec 50% en masse d'un réseau de diacrylate de bisphénol A (BADA). Les réseaux simples et le RIP DGEBA/BADA (50/50) ont été vieillis sous UV pendant 45 jours puis analysés par FTIR. L'évolution de la bande à 1265 cm^{-1} permet de quantifier les ruptures de chaîne des liaisons C-O-C dans la résine époxyde. L'intensité de cette bande diminue moins dans le RIP (50-50) que dans la résine DGEBA seule indiquant que moins de réactions de ruptures de chaînes ont lieu. Selon les auteurs, le BADA protège la résine époxyde en absorbant les UV. Les mécanismes de type photo-Fries ont alors lieu sur le BADA entraînant l'apparition d'une structure cyclique à six atomes via des liaisons hydrogène intramoléculaires (Figure 66). Cette structure aurait alors la propriété de dissiper l'énergie des irradiations UV et protégerait ainsi la résine époxyde des UV.

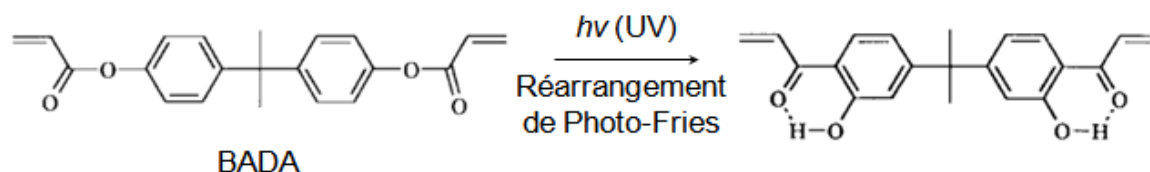


Figure 66 : Modification de la structure du BADA sous irradiation UV

La synthèse d'un RIP combinant le PCR39® et l'acétobutyrate de cellulose (CAB) a également démontré l'effet protecteur de la CAB sur le PCR39®²⁵. Pour cela, le PCR39® et les RIPs contenant entre 10 à 30 wt% environ de CAB ont été exposés un mois sous une lampe UV de 12 W. Le jaunissement des matériaux dû à cette exposition a été mesuré à partir des valeurs de la transmission à 460 nm (Figure 67).

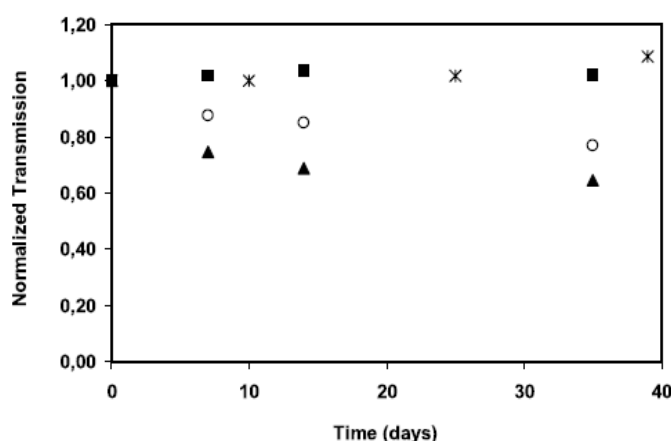


Figure 67 : Transmission normalisée en fonction du temps après exposition à une lampe UV 12 W de (▲) PCR39® (○) RIP PCR39®/CAB (1-0,1) (■) RIP PCR39®/CAB (1-0,3) et (×) RIP PCR39®/CAB (1-0,4)

Plus la proportion de CAB dans le RIP augmente, moins le matériau jaunit. Ainsi aucun jaunissement n'est détecté après un mois lorsque la CAB est introduite à plus de 20 wt% environ dans le RIP.

La protection d'un réseau polymère par le second dans une architecture RIP ou semi-RIP n'est cependant pas systématiquement obtenue. A titre d'exemple, l'étude du vieillissement d'un semi-RIP associant un polyuréthane à 11 wt% (S-IPN-1) ou 27 wt% (S-IPN-2) de résine époxyde contenant du bisphénol A (EMBA) le montre²⁶. Ces matériaux ont été exposés à des UV ($\lambda > 300$ nm) pendant 200 h et analysés par spectroscopie FTIR. La Figure 68 montre la différence d'absorbance mesurées entre des matériaux initiaux et ceux exposés un certain temps aux rayonnements. Les valeurs négatives correspondent à la formation de nouvelles fonctions des produits de photo-oxydation tandis que les valeurs positives indiquent la disparition d'autres fonctions durant le vieillissement.

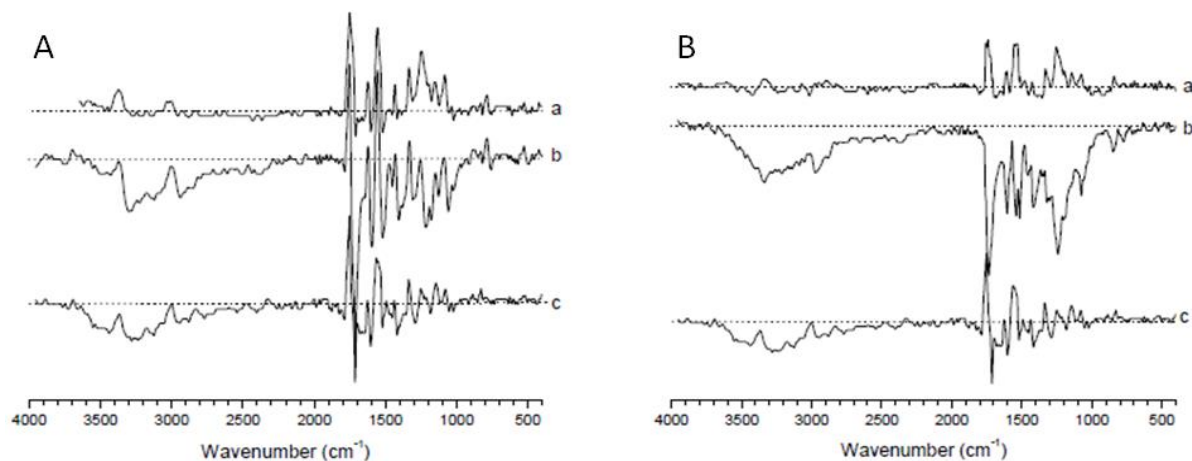


Figure 68 : Spectres FTIR montrant la différence d'absorbance entre le temps initial et (a) 120 h, (b) 160 h et (c) 200 h d'irradiation UV de (A) le polyuréthane et (B) le S-IPN-2

Les bandes à 1528 cm^{-1} (caractéristiques des fonctions amide), et à 3359 et 1745 cm^{-1} , (associée respectivement aux fonctions N-H et carbonyle), disparaissent au cours du temps d'irradiation. Simultanément, une bande à 1625 cm^{-1} , caractéristique de la fonction carbonyle d'un nouveau groupement amide, apparaît. Après 200 h de vieillissement, seules des valeurs négatives sont observées sur les spectres du polyuréthane et du semi-RIP, indiquant une dégradation avancée des matériaux (*remarque : il semble que les spectres b et c aient été inversés par les auteurs sur la figure*). A ces modifications de la structure chimique des matériaux s'ajoute une dégradation en surface des matériaux visible par microscopie optique (Figure 69).

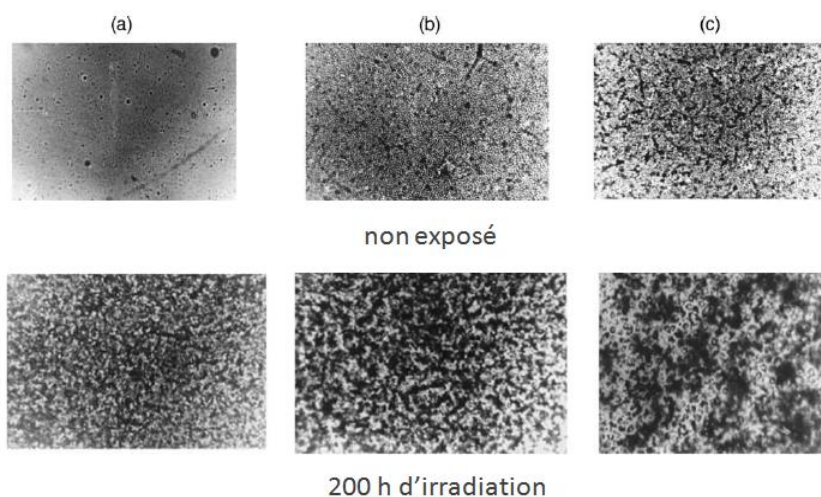


Figure 69 : Images de microscopie optique (X 300) avant et après 200 h d'irradiation des films de (a) polyuréthane, (b) S-IPN-1 et (c) S-IPN-2

Après 200 h de vieillissement, de larges trous et de nombreuses microfissures apparaissent à la surface des matériaux du fait, notamment, de l'accumulation de produits de dégradation. Cette dégradation est d'autant plus importante que le matériau contient

plus de résine EMBA. Cette dernière ne permet donc pas de protéger le polyuréthane mais semble plutôt conduire à une photodégradation plus importante. Par contre, le vieillissement thermique de ces mêmes matériaux a également été étudié²⁷. Dans ces conditions, l'ajout de plus de 27 wt% d'EMBA au sein de d'un semi-RIP permet d'obtenir une meilleure stabilité thermique que celle du polyuréthane seul.

Ces différentes études ont montré la grande sensibilité des polycarbonates et du PMMA lorsqu'ils sont exposés aux rayonnements UV. Leur exposition conduit à une modification de leur structure et donc de certaines de leurs propriétés mécaniques telles que l'allongement à rupture ou la microdureté de surface. Enfin, des comportements différents de ceux des homopolymères peuvent être observés dans les architectures de type RIP. Dans la suite de ce chapitre, nous avons donc étudié le photovieillissement des RIPs PCR39®/PMMA et l'influence de cette architecture sur la résistance aux UV des matériaux sera discutée.

II- Etude du vieillissement des RIPs PCR39®/PMMA :

Pour cette étude, des RIPs PCR39®/PMMA de différentes compositions ont été vieillis sous différentes conditions et caractérisés. L'effet du taux de réticulation du PMMA sur l'évolution des structures a également été étudié sur un RIP PCR39®/PMMA (50/50). Les réseaux simples PCR39® et PMMA réticulé à 5% massique par l'EGDM ont été systématiquement caractérisés sous les mêmes conditions afin de servir de référence. Les matériaux ont toujours une épaisseur de 250 µm.

Deux types de vieillissement ont été réalisés sur ces matériaux. Le premier est artificiel et le second est naturel. Les RIPs et les réseaux de PCR39® et PMMA ont ensuite été caractérisés par spectroscopies UV-Visible et infrarouge ainsi que par des mesures colorimétriques.

II-1. Vieillissement artificiel :

Pour accélérer leur vieillissement, les matériaux ont été placés dans une enceinte de vieillissement Xenotest 220/220+ (ATLAS) équipée d'une lampe au Xénon avec un filtre Xenochrome 320 permettant de reproduire le spectre solaire derrière une vitre en verre d'une épaisseur de 3 mm (selon les indications de la Commission Internationale de l'Eclairage : CIE) (cf. Partie expérimentale).

La température et l'humidité relative ont été fixées, respectivement, à 25 °C et 50%. Cela correspond à des conditions climatiques standard dans un musée. La dose d'irradiation est de 50 W.m². Les matériaux ont été analysés après 88, 189 et 336 h (2 semaines) d'exposition.

II-1.1. Effet de la composition des RIPs

II.1.1.1. Analyse FTIR

Comme montré dans la partie précédente, l'effet combiné des UV et de l'oxygène entraîne l'apparition de nouvelles fonctions, telles que les hydroperoxydes. Les ruptures de chaînes peuvent également provoquer la formation de liaisons C=C ou la modification des groupements carbonyle. Pour étudier l'évolution des spectres FTIR au cours du vieillissement, nous avons choisi de suivre la différence d'absorbance (Δ Abs) entre le matériau vieilli et le même matériau non irradié²⁶.

a. Réseaux simples

Dans un premier temps, l'analyse des réseaux simples de PMMA₅ et de PCR39® a permis de déterminer les modifications des homopolymères, et notamment d'identifier la formation d'hydroxyles et/ou d'hydroperoxydes. Puis, l'évolution de ces groupements dans les RIP PMMA/PCR39® a été étudiée en fonction de leur composition.

Au cours du vieillissement, le spectre du PCR39® évolue principalement dans le domaine spectral 3700-3000 cm⁻¹ (Figure 70-A).

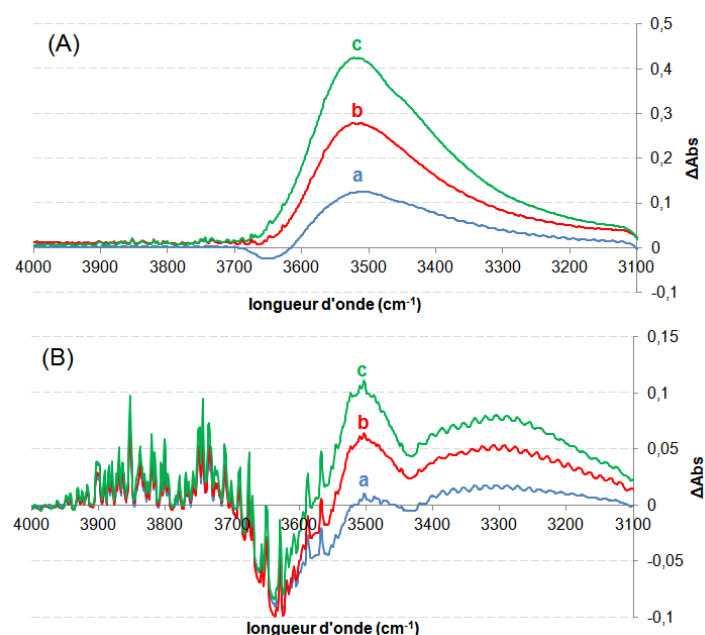


Figure 70 : Spectres infrarouge représentant la variation d'absorbance du (A) PCR39® et (B) PMMA₅ exposés à la lumière artificielle pendant (a) 88, (b) 189 et (c) 336 h.

Une bande d'absorption apparaît à 3520 cm^{-1} , elle augmente avec le temps d'exposition. Les principaux produits de la photo-oxydation du PCR39® contiennent donc des fonctions hydroxyle correspondant, d'après les mécanismes de dégradation proposés dans la littérature¹⁶, à des alcools liés.

Lors du vieillissement du PMMA (Figure 70-B), deux nouvelles bandes d'absorbance apparaissent : une large centrée à 3305 cm^{-1} et l'autre plus fine à 3510 cm^{-1} . Ces bandes sont généralement associées à la formation de groupements hydroxyle et, notamment, à la formation d'alcools liés⁵. Simultanément, une bande à 3635 cm^{-1} caractéristique de vibration -OH libre, disparaît (variation d'absorbance négative). Il a été montré que du méthanol peut se former lors de la photo-oxydation du PMMA⁴. Lorsque ce dernier reste libre dans le matériau, une bande à environ 3680 cm^{-1} apparaît²⁸. Ainsi, la bande d'absorption que nous détectons à 3635 cm^{-1} est décalée de 45 cm^{-1} par rapport à cette valeur. De plus elle n'évolue pas avec le temps d'exposition. Ainsi, d'après d'autres données de la littérature^{5,29}, cette bande pourrait plutôt être caractéristique de la présence d'eau non liée.

Simultanément, dans le domaine spectral des carbonyles, une bande faible apparaît à 1771 cm^{-1} (Figure 71-A).

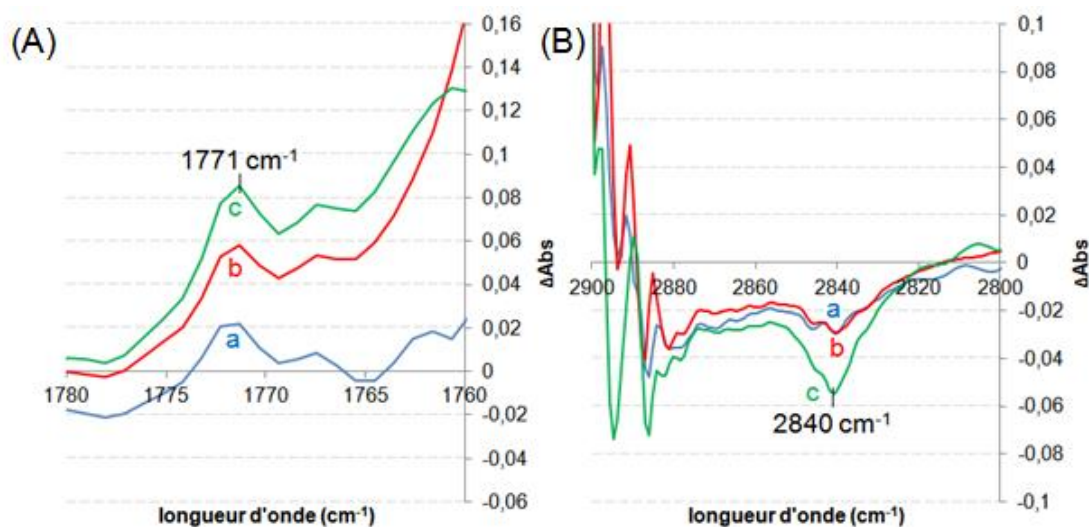


Figure 71 : Spectre Infrarouge représentant ΔAbs du PMMA₅ vieilli pendant (a) 88 h, (b) 189 h et (c) 336 h dans les domaines (A) : $1780\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ et (B) : $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$

Les fonctions carbonyle ($C=O$) du PMMA absorbent généralement à une longueur d'onde de 1730 cm^{-1} . Néanmoins, il a été montré qu'une réticulation peut avoir lieu entre deux chaînes de PMMA lors de sa photo-oxydation (Figure 50). Cette réaction entraîne alors la formation de groupement de type anhydride carboxylique dont la bande d'absorption de fonction carbonyle, de par sa conjugaison, est déplacée vers $1760\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$. De plus, cette réticulation entraîne le départ d'un groupement méthoxyle en α du carbonyle ce qui se traduit par une différence d'absorbance négative à 2840 cm^{-1} que nous détectons (Figure 71-B). Ces résultats montrent donc la réticulation des chaînes de PMMA lors de ce vieillissement artificiel ainsi que la présence d'eau lors du photovieillissement.

Enfin des groupements $C=C$ apparaissent, comme l'atteste l'apparition de la bande d'absorption à 1653 cm^{-1} (Figure 72). Ces groupements seraient issus du réarrangement de la chaîne carbonée après le départ d'un hydrogène et une scission β^8 .

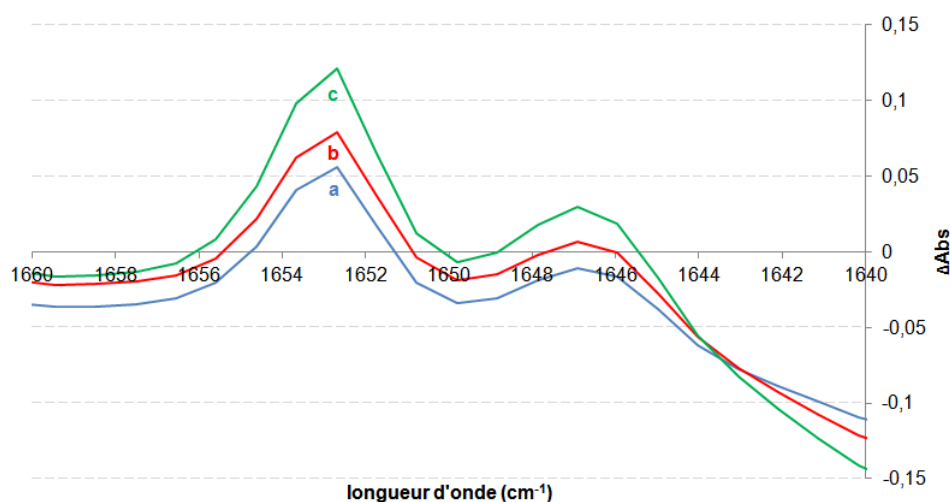


Figure 72 : Spectre Infrarouge représentant ΔAbs du PMMA₅ vieilli pendant (a) 88h, (b) 189h et (c) 336h – Domaine spectral : $1660\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$

A présent, le vieillissement du PMMA et du PCR39®, lorsque ces deux polymères sont combinés dans une architecture de RIP, est étudié.

b. RIP PCR39®/PMMA

Les différents RIPs vieillis artificiellement ont été étudiés par spectroscopie FTIR (Figure 73).

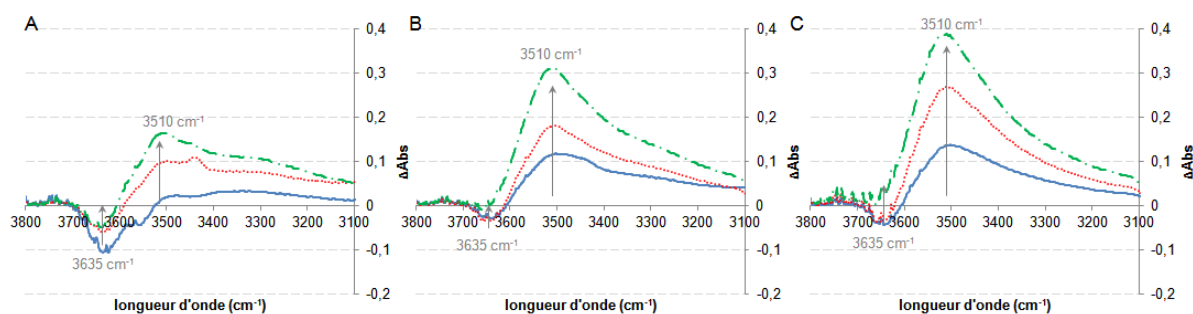


Figure 73 : Différence d'absorbance des RIPs PCR39®/PMMA₅ (A) (25/75) (B) (50/50) et (C) (75/25) après différents temps d'exposition.

Quelle que soit la composition des RIPs PCR39®/PMMA, une bande d'absorption large centrée à 3510 cm^{-1} apparaît et augmente au cours de l'irradiation. Elle est attribuée à la formation d'alcool lié issu majoritairement de la photo-oxydation du PCR39® bien que celle du PMMA ne puisse pas être écartée à ce stade. La différence d'intensité de la bande à 3510 cm^{-1} a donc été représentée en fonction du taux de PCR39® dans le RIP (Figure 74).

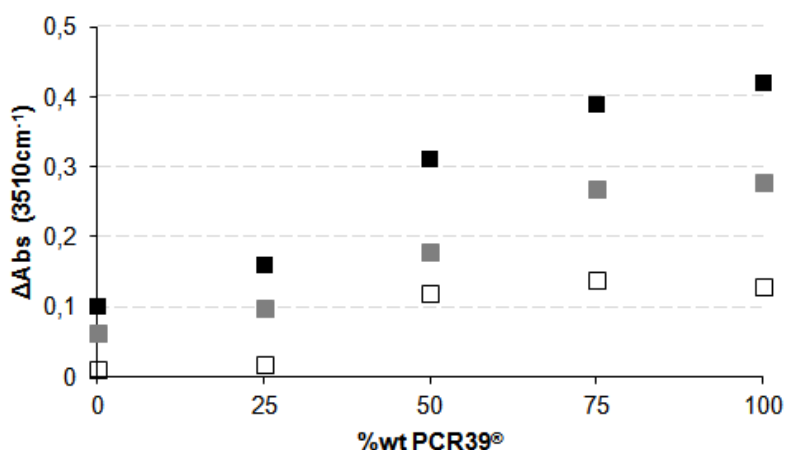


Figure 74 : Variations d'absorbance à 3510 cm^{-1} pour un temps de vieillissement de (■) 336, (■) 189 et (□) 88 h en fonction de la proportion de PCR39® dans le RIP

Quel que soit le temps de vieillissement, la différence d'absorbance augmente linéairement avec la proportion de PCR39® jusqu'à une proportion de 75 wt%. Entre le RIP PCR39®/PMMA (75/25) et le réseau simple PCR39®, il semble que la variation d'absorbance de cette bande soit comparable.

Dans ce même domaine spectral, une autre bande de moindre intensité est détectée vers 3300 cm^{-1} . Elle correspond à un épaulement sur la bande à 3510 cm^{-1} entraînant sa dissymétrie. Cette nouvelle bande peut également être associée à une formation d'alcool lié (Tableau 8). Toutefois, cet épaulement est d'autant plus visible que la proportion de PMMA dans le RIP est importante. Ainsi, cette bande pourrait être associée à la formation d'alcool lié issu, cette fois, de la photo-oxydation du PMMA.

Par ailleurs, la bande centrée à 3635 cm^{-1} disparaît au cours de l'irradiation (différence d'absorbance négative). Cette bande a été attribuée, dans le réseau simple PMMA à de l'eau. Alors que son intensité reste constante dans le réseau simple, elle augmente avec le temps de vieillissement dans les RIPs. Cette augmentation peut être due en partie à la présence de la forte bande d'absorption à 3510 cm^{-1} . La différence d'absorbance à 3635 cm^{-1} a été représentée en fonction de la proportion de PCR39® dans le RIP, pour un vieillissement de 336 h (Figure 75).

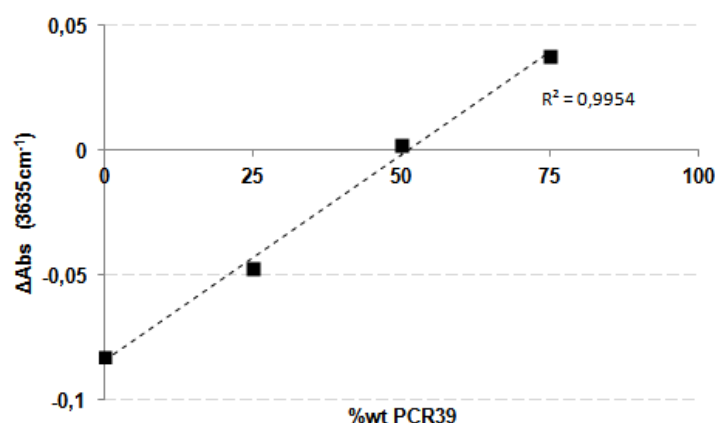


Figure 75 : Variation d'absorbance à 3635 cm^{-1} pour un temps de vieillissement de 336 h, en fonction de la proportion de PCR39® dans le RIP

L'intensité de la bande d'absorption à 3635 cm^{-1} , attribuée aux vibrations νOH non lié augmente bien linéairement avec la proportion de PCR39® dans le RIP. Or, lors du photovieillissement du PCR39®, les réactions de cage engendrent la formation d'eau¹⁶ et cela, quels que soient les groupements subissant la photo-oxydation (Figure 61-63). Ainsi, cette augmentation d'absorbance correspond à la formation d'eau, issue du photovieillissement du PCR39® dans les RIPs.

Les autres bandes que nous avons analysées sur le réseau simple PMMA₅ à 2840 , 1771 et 1653 cm^{-1} s'avèrent être de beaucoup trop faible intensité dans les RIPs (effet de dilution) pour que les variations enregistrées soient significatives et discutées.

Finalement l'analyse des spectres infrarouge des réseaux simples, enregistrés après différents temps de vieillissement artificiel, montre une évolution très faible sur le PMMA en comparaison de celles observées sur le PCR39®. Dans les RIPs, les deux réseaux semblent subir les mêmes transformations que dans les réseaux simples. Ces dernières sont alors proportionnelles à la concentration du polymère concerné.

Cette étude par spectroscopie infrarouge a été complétée par les mesures d'absorbance de ces mêmes matériaux dans le domaine UV-Visible. Cette analyse permettra de mettre en évidence l'éventuelle apparition de groupements insaturés.

II-1.1.2. Analyse UV-Visible :

Les spectres UV-visible enregistrés après différents temps d'exposition sur les réseaux de PMMA et de PCR39® sont comparés sur la Figure 76 .

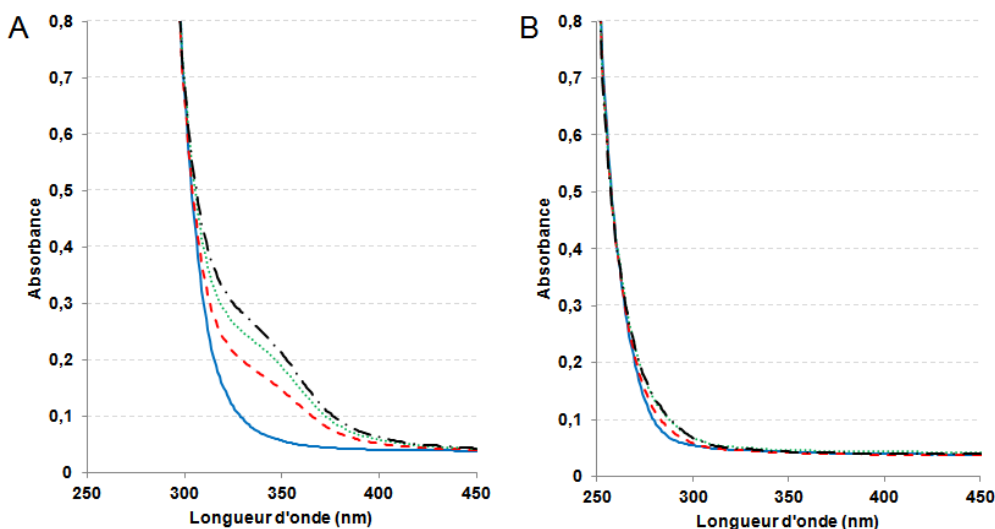


Figure 76 : Comparaison des spectres d'absorbance des réseaux de (A) PCR39® et (B) PMMA₅ vieilliss artificiellement pendant (—) 0 h, (- - -) 88 h, (···) 189 h et (- · - ·) 336 h

Conformément aux résultats de la littérature, les spectres UV-visible du réseau PMMA sont très peu modifiés au cours du vieillissement. Seule une faible bande apparaît à 285 nm ($\Delta Abs_{0 \rightarrow 336h} = 0,04$) lorsque le PMMA est vieilli pendant 336 h. Au contraire, l'effet du vieillissement artificiel est beaucoup plus marqué entre 300 et 400 nm pour le réseau PCR39®. Une nouvelle bande d'absorption apparaît à environ 335 nm et son intensité croît au cours du vieillissement, comme cela a déjà été rapporté^{18,19}. Du fait des différents mécanismes de dégradation proposés dans la littérature pour le PCR39®¹⁶, l'augmentation de l'absorbance dans ce domaine spectral correspondrait à la formation de groupements insaturés (liaison C=C et carbonyle) lors, notamment, de la réaction de cage. L'apparition de cette bande d'absorption à 335 nm entraîne une légère augmentation de l'absorbance à 400 nm, de 0,04 à 0,06 après 336 h d'exposition, ce qui se traduit alors par le jaunissement du matériau. La formation de ces groupements insaturés associée à l'apparition d'une bande à 335 nm, est donc le résultat d'un vieillissement plus avancé puisqu'il intervient après la formation des groupements hydroxyle/hydroperoxyde identifiés en spectroscopie IR.

Les spectres enregistrés dans les mêmes conditions sur les différents RIP PCR39®/PMMA sont présentés sur la Figure 77.

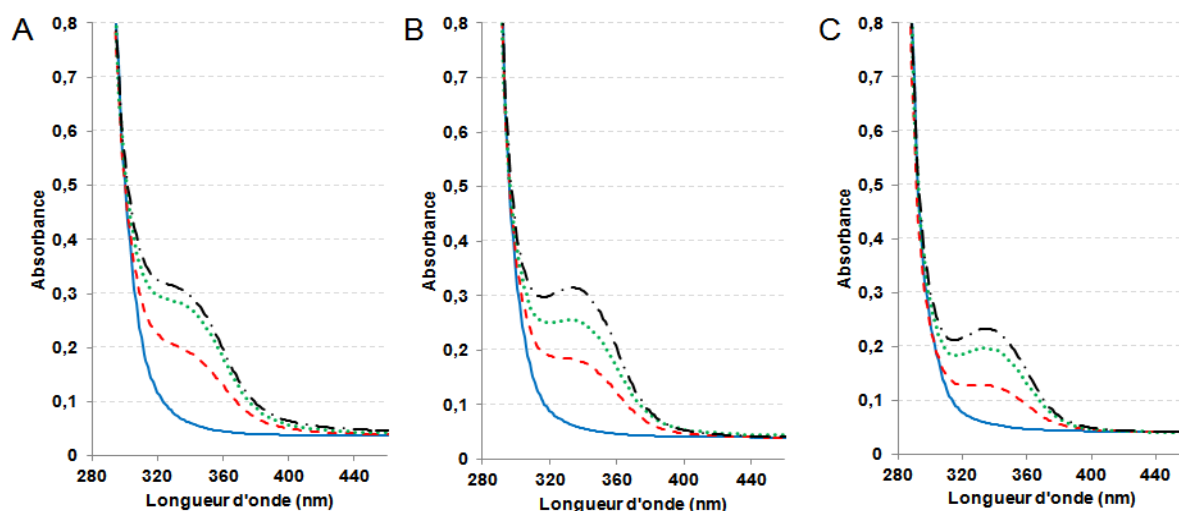


Figure 77 : Comparaison des spectres d'absorbance des RIPs PCR39®/PMMA₅ (A) (75/25), (B) (50/50) et (C) (25/75) vieilliss à (—) 0 h, (---) 88 h, (...) 189 h et (-.-) 336 h

Comme sur le réseau simple de PCR39®, une bande d'absorption centrée à 335 nm apparaît et son intensité augmente avec le temps d'exposition. Le photovieillissement du PCR39® a lieu dans le RIP ce qui est en accord avec les analyses IR précédentes. Afin d'analyser plus précisément l'influence du PMMA sur cette dégradation, la différence d'absorbance à 335 nm, avant et après vieillissement pendant un temps t , a été rapportée en fonction du temps d'exposition (Figure 78).

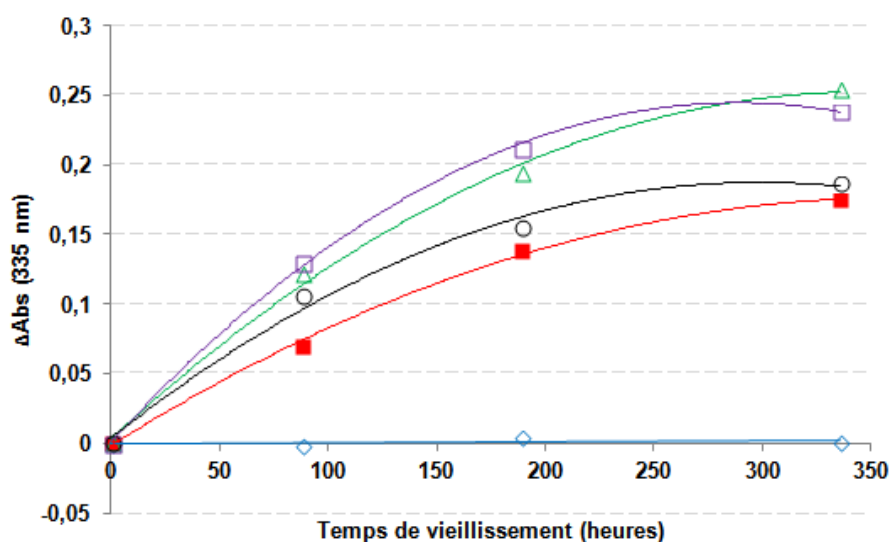


Figure 78 : Différence d'absorbance à 335 nm des réseaux (◇) PMMA₅ et (○) PCR39® et des RIPs PCR39®/PMMA₅ (■) (25/75), (Δ) (50/50) et (□) (75-25) en fonction du temps de vieillissement

Alors qu'aucune variation d'absorbance à 335 nm n'est détectée sur le réseau de PMMA, cette différence d'absorbance augmente avec le temps d'exposition quelle que soit la proportion de PCR39® dans les RIPs PCR39®/PMMA₅. Toutefois, l'absorbance semble tendre vers un palier. Ce comportement a déjà été observé lors de vieillissements de

polycarbonate ou de PMMA^{11,30}. Il est généralement expliqué par la post-réticulation de la couche de surface qui ralentit ensuite la diffusion de l'oxygène et donc le vieillissement du matériau¹⁶.

Curieusement, la variation d'absorbance semble plus importante sur les RIPs PCR39®/PMMA₅ (50/50) et (75/25) que sur le réseau PCR39®. L'introduction de PMMA dans le réseau PCR39® entraînerait donc une augmentation de la formation de groupements insaturés au cours de la photo-oxydation. Ce phénomène est mieux mis en évidence en rapportant les valeurs de ΔAbs en fonction de la proportion de PCR39® (Figure 79).

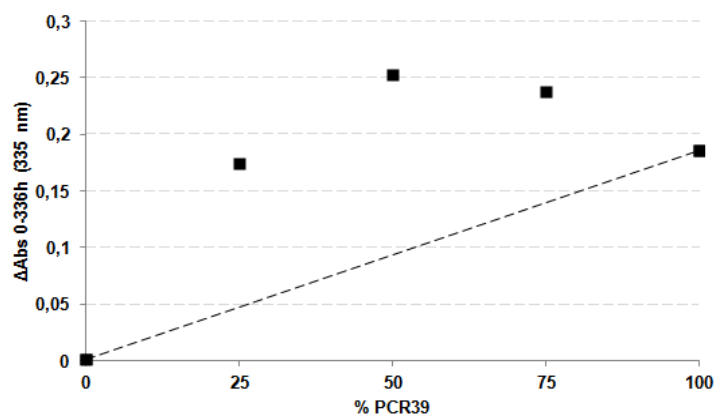


Figure 79 : Variation de la différence d'absorbance à 335 nm après 336 h d'exposition en fonction de la proportion de PCR39®.

La différence d'absorbance ne varie pas linéairement avec la proportion de PCR39® comme cela serait le cas si la présence du PMMA induisait uniquement un effet de dilution. Les matériaux montrent tous une absorbance plus importante que celle attendue dans ce cas (valeurs au-dessus de la droite correspondant à la combinaison linéaire des mesures réalisées sur les réseaux simples). Cela confirme alors l'influence d'un autre paramètre sur le vieillissement du PCR39® dans le RIP qui peut être la densité de réticulation du matériau. En effet, l'oxygène intervient dans le photovieillissement du PCR39® (cf. § I.2.2), or sa diffusion dans les matériaux peut être facilitée si leur densité de réticulation diminue³⁰. Nous avons montré dans le chapitre 1 (cf. Chapitre 1 § V-1.2.) que l'introduction du PMMA dans le réseau PCR39® conduit à des matériaux moins réticulés. Le semi-RIP PCR39®/PMMA (50/50) présente, en effet, une température de relaxation mécanique plus faible que celles du réseau simple PCR39® et du PMMA linéaire. Ainsi, le PCR39® serait moins réticulé dans les RIP que le réseau simple PCR39®. Les RIPs seraient donc plus perméables à l'oxygène que le réseau simple PCR39® ce qui causerait une augmentation des réactions de photo-oxydation. Ce point devra être vérifié par des mesures de perméabilité aux gaz des différents RIPs.

La stabilité de la couleur du vitrage étant un point clé pour une application muséale, nous avons complété cette étude de vieillissement par des mesures colorimétriques.

II-1.1.3. Aspect visuel : Colorimétrie

Chaque échantillon a été caractérisé par colorimétrie en relevant ses coordonnées $L^*a^*b^*$, L^* représentant la clarté comprise entre 0 (noir) à 100 (blanc), a^* la dérive colorimétrique sur un axe rouge/vert et b^* sur un axe jaune/bleu.

Afin de représenter au mieux la dérive colorimétrique lors du vieillissement, la valeur de ΔE^* qui définit la différence entre deux couleurs a également été utilisée. Elle est définie selon la formule établie par le CIE :

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2}$$

L'indice 1 représente les valeurs du matériau avant vieillissement et l'indice 2 celles mesurées après un temps t de vieillissement.

Les valeurs de ΔE^* pour les différents matériaux sont représentées en fonction du temps d'irradiation sur la Figure 80.

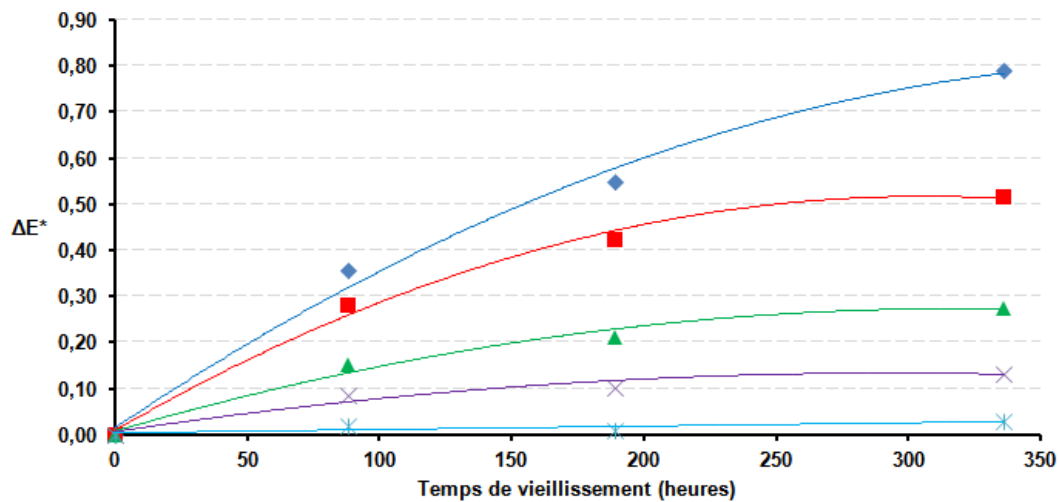


Figure 80 : Evolution de ΔE^* des réseaux (◆) PCR39® et (*) PMMA₅ et des RIPs PCR39®/PMMA₅ (×) (25/75) (▲) (50/50) et (■) (75/25) en fonction du temps de d'exposition

La lumière artificielle (Lampe Xénon – Irradiance de 50 W.m^{-2}) n'a pas d'effet sur la couleur du PMMA même après 336 h d'exposition (Figure 80) puisque la dérive colorimétrique est quasi nulle. En revanche, l'écart de couleur du PCR39® atteint une valeur de 0,79 après ce même temps d'exposition. On constate effectivement que le matériau a

jauni (augmentation de b^* , cf. Tableau 1 en annexe). Ce jaunissement du polycarbonate a déjà été largement décrit dans la littérature²⁵.

Lors du vieillissement des différents RIPs PCR39®/PMMA₅, comme pour le réseau simple PCR39®, c'est également la composante b^* qui présente les plus fortes variations. La valeur b^* croît proportionnellement au pourcentage massique de PCR39® dans le RIP PCR39®/PMMA. (Figure 81).

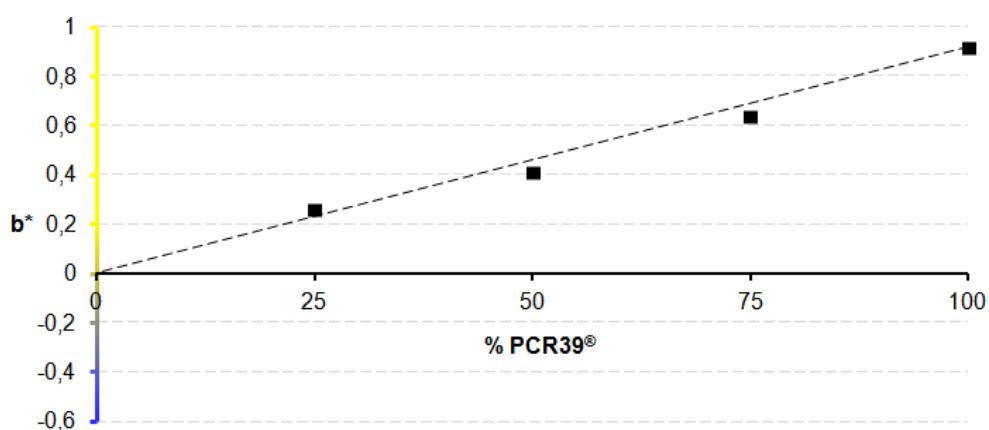


Figure 81 : Variation de b^* après 336h d'exposition en fonction de la proportion en PCR39® dans le RIP

La couleur du PMMA n'évoluant pas au cours du temps d'exposition, la diminution du jaunissement dans les différents RIPs ne serait alors due qu'à la « dilution » du PCR39® dans les matériaux. Ainsi, ces résultats sont contraires à ce que nous avons conclu lors de l'analyse par spectroscopie UV. Il semble donc que la photodégradation du PCR39® dans les RIPs induise la formation d'autres composés insaturés que ceux qui induisent le jaunissement.

Ces différentes analyses montrent que la composition du RIP a une influence sur son vieillissement artificiel. En effet, la formation de groupements hydroperoxyde et/ou hydroxyle ainsi que le jaunissement des RIPs augmentent avec la proportion de PCR39®. Néanmoins, bien que le PMMA soit moins sensible que le PCR39® à l'action combinée des UV et de l'oxygène, sa présence affecterait le degré de réticulation global du matériau, et de ce fait sa perméabilité à l'oxygène et donc son vieillissement. Il est donc intéressant d'étudier l'influence du taux de réticulation du réseau de PMMA sur la dégradation d'un RIP PCR39®/PMMA (50/50) afin de confirmer cette hypothèse.

II-1.2. Influence du taux de réticulation

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment et les différences d'absorbance entre les matériaux vieillis et non vieillis sont représentées pour chaque temps de vieillissement (88, 189 et 336 h) (Figure 82)

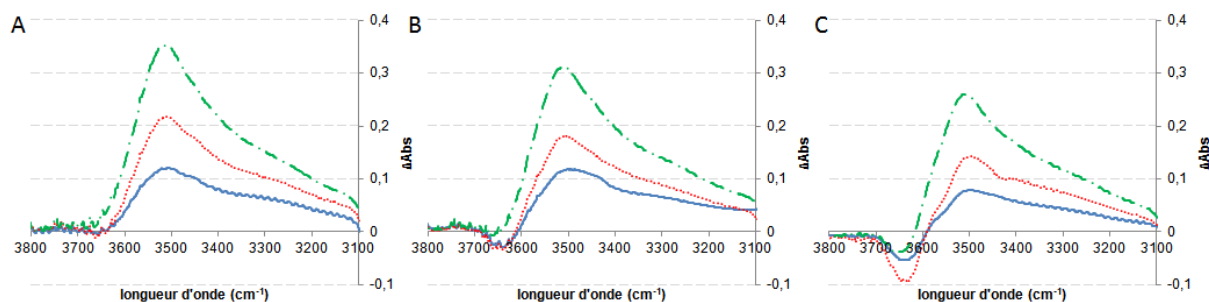


Figure 82 : Différences d'absorbance après différents temps de vieillissement des RIPs PCR39®/PMMA (50/50) dans lesquels le PMMA est réticulé avec (A) 1% EGDM (B) 5% EGDM et (C) 10% EGDM par rapport au PMMA

Les spectres IR ont des profils similaires quel que soit le taux de réticulation du PMMA dans le RIP. En effet, la bande d'absorption centrée à 3510 cm^{-1} augmente avec le temps d'exposition. Par ailleurs, pour un temps donné, son intensité diminue linéairement avec la proportion de réticulant EGDM, comme le montre la Figure 83.

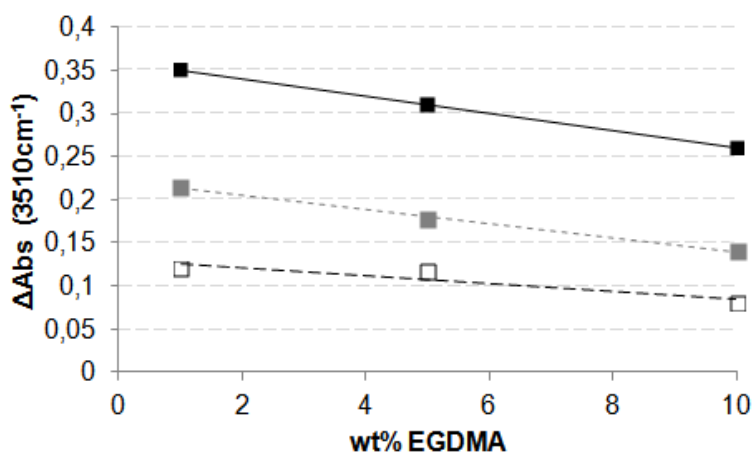


Figure 83 : Différence d'absorbance à 3510 cm^{-1} en fonction du taux de réticulation du PMMA dans le RIP PCR39/PMMA(50/50) pour des temps de vieillissement de (■) 336, (■) 189 et (□) 88 h

Ainsi, plus le PMMA est réticulé, plus la variation d'absorbance à 3510 cm^{-1} est faible. Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature puisqu'un réseau plus réticulé devient généralement moins perméable à l'oxygène³⁰ ce qui limite sa photo-oxydation et donc la formation de groupements alcooliques. L'analyse de ces RIPs par spectroscopie UV permet de confirmer cette tendance (Figure 84).

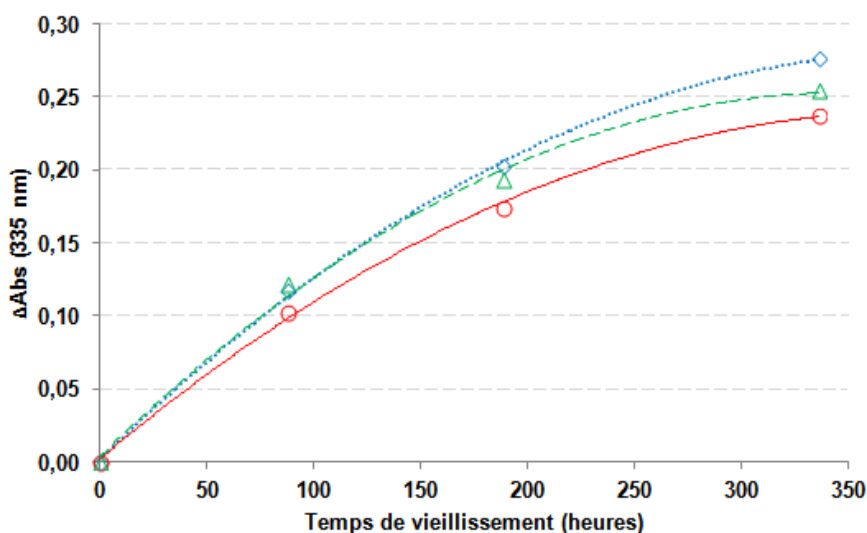


Figure 84 : Comparaison de la différence d'absorbance à 335 nm des RIPs PCR39®/PMMAx (50/50) contenant (◇) 1%, (△) 5% et (○) 10% d'EGDM en fonction du temps d'exposition

La différence d'absorbance provoquée par le vieillissement artificiel diminue, notamment à 336 h, lorsque la proportion en masse d'EGDM augmente de 1 à 10%. Ceci est en accord avec l'éventuelle diminution de la perméabilité à l'oxygène (ce qui devra être vérifié) lorsque la densité du PMMA augmente et limite le photovieillissement.

En revanche, la densité de réticulation ne limite pas le jaunissement du matériau. Les mesures colorimétriques sont, en effet, identiques quel que soit le taux de réticulation du PMMA (cf Tableau 2 en Annexe).

Cette étude de photovieillissement artificiel des RIPs PCR39®/PMMA a permis d'identifier deux principaux paramètres influençant leur vieillissement. Le premier est la proportion de PCR39® dans le matériau. En effet, le PCR39® est directement responsable du jaunissement du matériau par la formation de groupements insaturés caractérisés par l'apparition d'une bande d'absorption à 335 nm. Le PCR39® subit également d'importantes modifications sur sa structure avec la formation de groupements hydroxyle et hydroperoxyde. A l'inverse, le PMMA n'est que peu modifié. En effet, son spectre UV-visible reste inchangé et, lors des mesures FTIR, l'intensité de la bande d'absorption à 3510 cm^{-1} caractéristique des groupements alcooliques se formant lors du photovieillissement, est quatre fois plus faible que celle du PCR39®. Le second paramètre influençant le vieillissement des RIPs est leur densité de réticulation. En effet, la présence du PMMA diminue la densité de réticulation du PCR39® par rapport à celle qu'il a dans le réseau simple de PCR39®. Cela aurait pour conséquence d'augmenter la perméabilité à l'oxygène du RIP et donc sa sensibilité à la photo-oxydation. Le taux de réticulation du PMMA a donc un rôle important à jouer pour limiter la dégradation due au photovieillissement.

Ces résultats ont ensuite été comparés à ceux obtenus lors d'un vieillissement naturel de ces mêmes matériaux.

II-2. Vieillissement Naturel

Des réseaux de PMMA₅ et de PCR39® ainsi que les RIP PCR39®/PMMA₅ de différentes compositions et de 250 µm d'épaisseur ont été placés derrière une vitre d'environ 3 mm d'épaisseur dans une orientation sud-ouest afin d'avoir un ensoleillement maximum. Des analyses en spectroscopie infrarouge et colorimétriques ont été réalisées après différents temps d'exposition durant plus d'un an. Leurs interprétations s'appuient sur les conclusions obtenues lors du vieillissement artificiel.

II-2.1. Réseaux simples de PCR39® et de PMMA

La formation de groupements alcooliques a été étudiée dans la région 4000-3000 cm⁻¹ à partir de la différence d'absorbance (Δ Abs) au temps t et initiale. Ces mesures réalisées sur les réseaux simples PMMA₅ et le PCR39® ont une allure identique à celles obtenues lors du vieillissement artificiel (Figure 85).

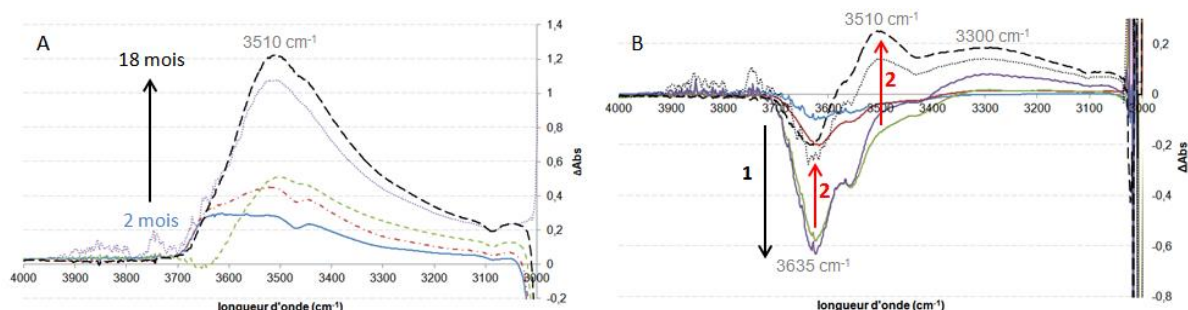


Figure 85 : Différence d'absorbance des réseaux de (A) PCR39® et (B) PMMA₅ en fonction du temps de vieillissement

En effet, la bande à 3510 cm⁻¹, caractéristique de fonctions alcool liées, est détectée sur ces deux polymères. De la même manière que lors du vieillissement artificiel, cette dernière est plus intense sur le PCR39® que sur le PMMA. La différence est toutefois plus marquée puisque lors du vieillissement artificiel, l'intensité de cette bande était 4 fois plus intense sur le PCR39® que sur le PMMA tandis que pour le vieillissement naturel elle croît d'un facteur 6 entre les deux matériaux. L'autre bande caractéristique de ces fonctions alcool à 3300 cm⁻¹ est également présente sur les spectres. Comme pour le vieillissement artificiel, elle est mieux définie sur les spectres du PMMA que sur ceux du PCR39® sur lesquels sa présence ne se caractérise que par un léger épaulement de la bande à 3510 cm⁻¹ entraînant alors une dissymétrie de cette même bande.

Malgré ces similitudes entre les spectres obtenus lors des vieillissements naturel et artificiel, une différence subsiste. En effet, sur le réseau de PMMA, la différence d'absorbance de la bande à 3635 cm^{-1} , caractéristique d'eau non liée, est beaucoup plus importante ($\Delta\text{Abs} = -0,6$) lors du vieillissement naturel que lors de l'artificiel ($\Delta\text{Abs} = -0,1$). De plus, elle évolue en deux temps. Dans les premiers mois du vieillissement naturel, l'absorbance de cette bande diminue de $\Delta\text{Abs} = -0,1$ à $-0,6$, puis elle augmente à partir du 10^{ème} mois alors que l'absorbance de cette même bande reste constante lors du vieillissement artificiel.

Afin de mieux interpréter l'évolution de ces bandes, les spectres FTIR enregistrés au cours du temps sur le réseau simple de PMMA₅ ont été déconvolués pour estimer l'évolution de chacune de ces bandes d'absorption prises indépendamment. Pour cela, les spectres ont été déconvolués en combinant un profil de bandes gaussienne et lorentzienne pour être au plus proche des spectres expérimentaux (Figure 86). Les maxima de ces bandes ont initialement été fixés à partir des analyses réalisées lors du vieillissement artificiel, c'est-à-dire à 3300 , 3500 et 3635 cm^{-1} à partir de la différence d'absorbance et 3440 , 3550 et 3630 cm^{-1} à partir des spectres bruts sans traitements préalables. Au cours de la déconvolution, les maxima de ces bandes peuvent être modifiés afin que le spectre calculé soit au plus proche du spectre expérimental.

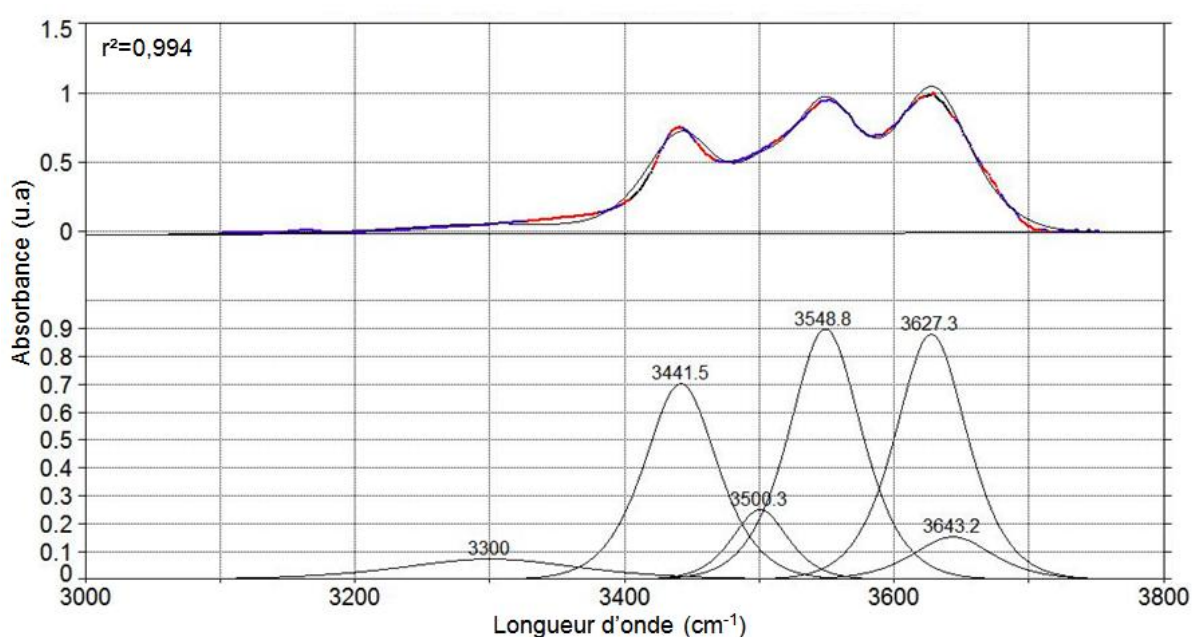


Figure 86 : Déconvolution du spectre FTIR du PMMA₅ à 18 mois de vieillissement

Les spectres du haut de la Figure 86 représentent en noir le spectre enregistré par spectroscopie FTIR, et en couleur la somme des aires des différentes bandes issues du traitement de déconvolution. Ainsi le modèle choisi permet d'être très près des données expérimentales ($r^2 = 0,994$). Le spectre du bas montre quant à lui chacune des bandes composant le spectre expérimental du PMMA vieilli.

Selon que l'eau dans le PMMA est légèrement liée ou non, elle peut être caractérisée par une bande d'absorption à 3627 ou 3643 cm^{-1} . Ainsi, pour quantifier l'eau, nous avons rapporté la somme de ces deux bandes que nous appellerons ensuite par souci de simplicité « bande à 3635 cm^{-1} » ou « bande représentative de l'eau ». Ainsi, les aires des bandes à 3500 et 3635 cm^{-1} sont alors représentées en fonction du temps de vieillissement sur la Figure 87.

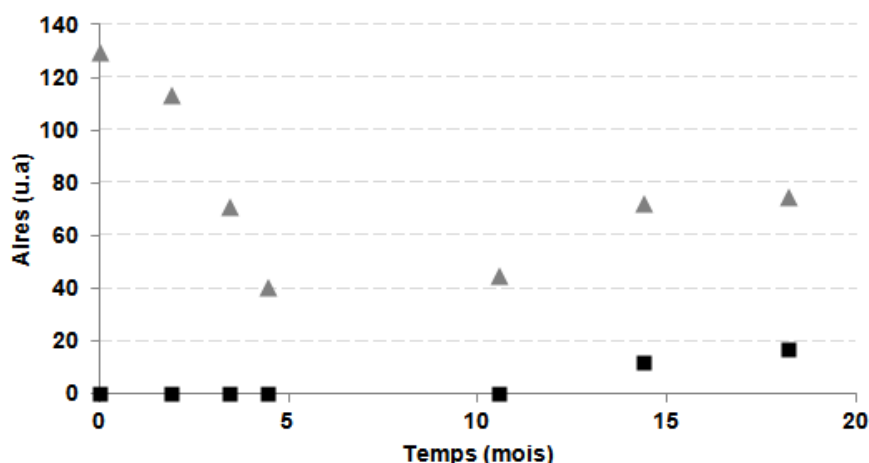


Figure 87 : Aires des bandes à (\blacktriangle) 3635 cm^{-1} et (\blacksquare) 3500 cm^{-1} du PMMA₅ en fonction du temps de vieillissement naturel

Nous retrouvons le fait que l'aire de la bande à 3635 cm^{-1} représentative de l'eau libre diminue durant les 5 premiers mois de vieillissement. La valeur de cette dernière semble rester constante ensuite jusqu'à 10 mois. Simultanément l'aire de la bande à 3500 cm^{-1} est nulle jusqu'à 10 mois, il n'y aurait donc pas de formation de fonctions hydroxyle au cours des premiers mois du vieillissement. A partir de 10 mois, les aires de ces deux bandes augmentent. Toutefois, l'augmentation de l'aire de la bande à 3635 cm^{-1} semble environ deux fois plus importante que celle de la bande à 3500 cm^{-1} . La bande d'absorption à 3635 cm^{-1} a été attribuée à la présence d'eau libre dans le matériau, or il n'y a pas de formation d'eau dans les différents mécanismes de dégradation proposés pour le PMMA. Il est donc possible que cette eau provienne de l'air ambiant. Le vieillissement naturel a commencé en avril et les 5 premiers mois correspondent donc à une période de moindre humidité relative, ce qui pourrait expliquer la diminution de l'aire de cette bande à 3635 cm^{-1} . Une augmentation de l'humidité est ensuite caractérisée par un accroissement de l'aire des bandes représentatives de l'eau à 3635 cm^{-1} combinée à l'addition de la bande à 3500 cm^{-1} . Afin de confirmer cette présence d'eau, nous avons comparé les spectres du réseau PMMA vieilli pendant 20 mois avant et après son séchage sous vide, à 50 °C pendant 2 h (Figure 88).

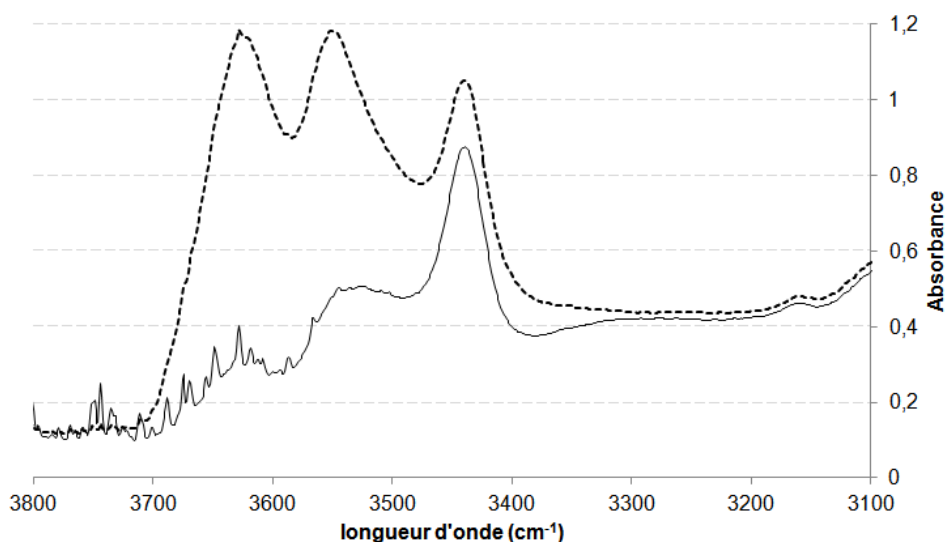


Figure 88 : Spectres FTIR d'un réseau PMMA vieilli naturellement 20 mois (---) sans traitement et (—) séché sous vide à 50 °C

La comparaison de ces deux spectres FTIR montre une diminution significative de la bande à 3630 cm^{-1} ce qui conforte l'attribution de la bande ainsi que la présence d'eau dans le PMMA.

Parallèlement, un traitement par déconvolution est également réalisé sur les différents spectres enregistrés sur le réseau PCR39® lors des vieillissements naturel et artificiel afin de comparer l'évolution de l'aire de la bande principale à 3510 cm^{-1} (Figure 89).

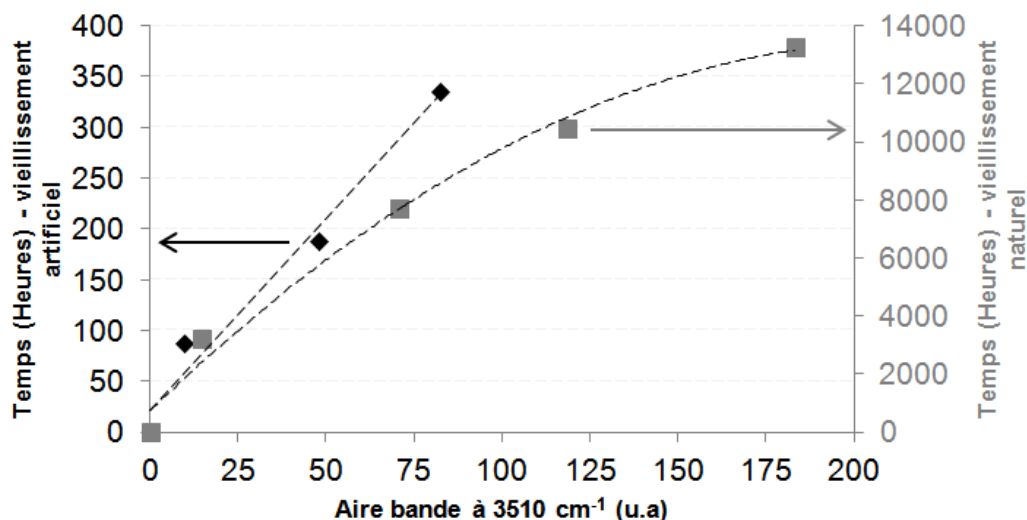


Figure 89 : Aire de la bande à 3510 cm^{-1} du PCR39® vieilli (◆) artificiellement et (■) naturellement en fonction du temps

Lors du vieillissement artificiel, l'aire de cette bande augmente linéairement ($r^2 = 0,97$) avec le temps d'exposition. Cette évolution est par ailleurs identique à celle obtenue avec la différence d'absorbance. Par contre, lors du vieillissement naturel, cette variation n'est pas linéaire mais plutôt logarithmique ($r^2 = 0,98$). Ces résultats indiquent que

les formations des groupements alcooliques lors des vieillissements artificiel et naturel ne semblent pas suivre les mêmes mécanismes. Il ne nous est donc pas paru possible de comparer simplement des différentes données obtenues à partir de ces deux séries de mesures.

A l'inverse des analyses par spectroscopie infrarouge, aucun changement de l'absorbance des réseaux de PMMA₅ et surtout de PCR39® n'est détecté dans le domaine UV-visible. En effet, contrairement à ce que nous avons observé lors du vieillissement artificiel, la bande centrée à 335 nm, caractéristique de la formation de groupements insaturés, n'apparaît pas lors du vieillissement naturel (Figure 1 Annexe). Cela a été confirmé avec les mesures colorimétriques. Les valeurs de b^* sont rapportées pour les différents temps de vieillissement sur la Figure 90.

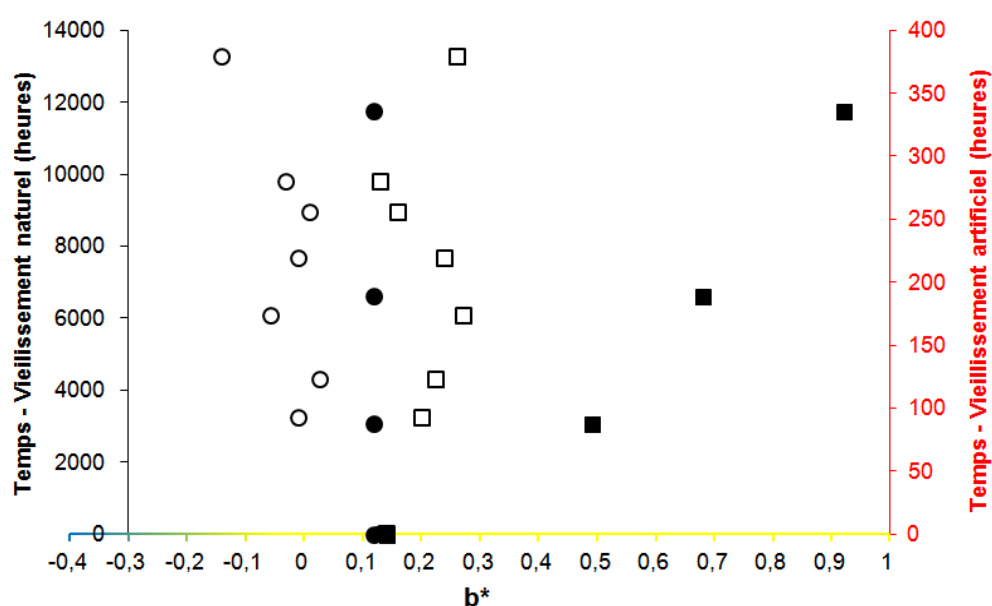


Figure 90 : Mesures colorimétriques des réseaux de PMMA₅ vieilli (○) naturellement et (●) artificiellement et de PCR39® vieilli (□) naturellement et (■) artificiellement - valeur de b^* en fonction des temps de vieillissements naturel et artificiel

Quel que soit le type de vieillissement appliqué, le PMMA n'est pas affecté par un changement de coloration. Par contre, alors que le réseau PCR39® jaunit significativement (b^* augmente de 0,14 à 0,92) lors du vieillissement artificiel, sa couleur reste stable lors du vieillissement naturel (b^* varie de 0,14 à 0,26). Ainsi, le PCR39® ne se dégrade pas suivant les mêmes mécanismes lors de ces vieillissements naturel et artificiel.

Ces premiers résultats obtenus lors le vieillissement naturel des réseaux de PMMA₅ et de PCR39® montrent une évolution différente des matériaux par rapport à celle analysée lors du vieillissement artificiel. En effet, bien que les analyses par spectroscopie infrarouge indiquent la formation de groupements alcooliques issus des phénomènes de photo-oxydation, la formation des groupements insaturés, principaux responsables du

jaunissement des matériaux, n'est pas détectée lors du vieillissement naturel. Une hypothèse serait que les groupements chromophores qui se forment à la lumière naturelle soient détruits par les rayonnements UV lors du vieillissement et en fonction des conditions d'ensoleillement. La fluctuation des valeurs de b^* observée lors du vieillissement naturel pourrait alors confirmer cette hypothèse.

Les RIPs ont été analysés et l'effet de leur composition sur leur vieillissement naturel a été plus particulièrement étudié.

II-2.2. RIPs et effet de la composition

L'analyse du vieillissement naturel des RIPs PCR39®/PMMA₅ par spectroscopie infrarouge montre également une évolution des bandes d'absorption entre 3700 à 3100 cm^{-1} (Figure 91).

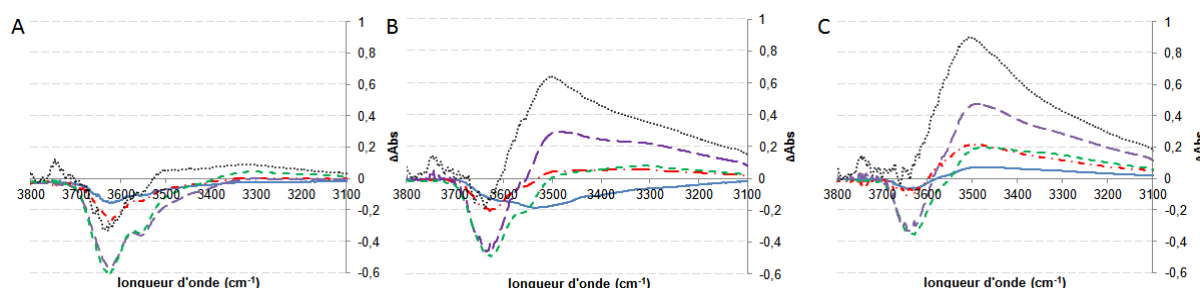


Figure 91 : Différence d'absorbance des RIP PCR39®/PMMA₅ (A) (25/75), (B) (50/50) et (C) (75/25) vieillis naturellement (—) 2 mois, (---) 4 mois et (---) 5 mois, (—) 11 mois et (---) 16 mois

Les spectres évoluent différemment suivant les proportions de PCR39® dans les RIPs. Comme dans le réseau PCR39®, une bande d'absorption, caractéristique de groupements alcool ou hydroperoxyde, apparaît à 3510 cm^{-1} sur les RIP PCR39®/PMMA (50/50) et (75/25) et elle s'intensifie au cours du photovieillissement. Cette augmentation est d'autant plus importante que la proportion de PCR39® dans le RIP augmente. Par contre, cette bande semble être absente des spectres enregistrés dans les mêmes conditions sur le RIP PCR39®/PMMA (25/75). La bande d'absorption à 3635 cm^{-1} , représentative de l'eau libre, est également présente sur les spectres des RIPs PCR39®/PMMA (50/50) et (75/25). Des formations de fonctions hydroxyle équivalentes à celles des réseaux simples de PCR39® et de PMMA sont donc observées sur ces RIPs. En revanche, elles semblent limitées sur le RIP PCR39®/PMMA₅ (25/75).

Afin de mieux analyser cette évolution, l'ensemble de ces spectres ont été déconvolués comme précédemment et les aires des bandes à 3510 et 3635 cm^{-1} ont été représentées en fonction du temps de vieillissement (Figure 92).

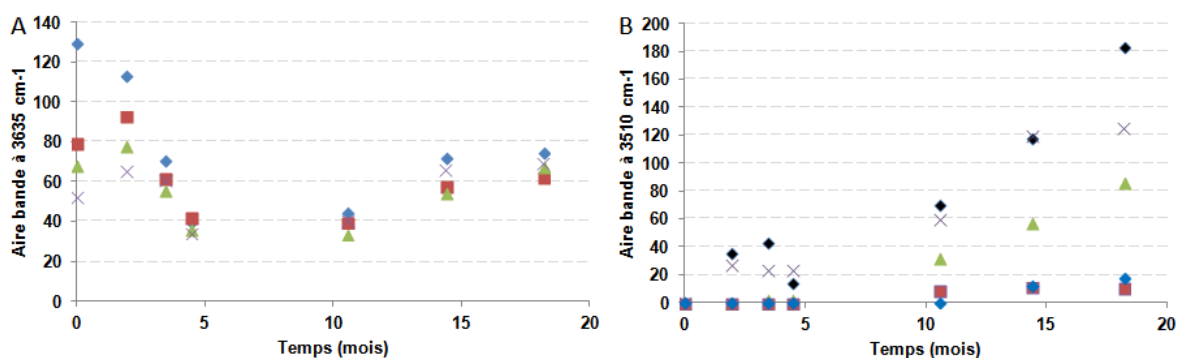


Figure 92 : Aires des bandes d'absorption à (A) 3635 cm⁻¹ et (B) 3510 cm⁻¹ des réseaux de (♦) PMMA₅ et (♦) PCR39[®] et des RIPs PCR39[®]/PMMA₅ (×) (75/25), (▲) (50/50) et (■) (25/75).

La variation de l'aire de la bande à 3635 cm⁻¹ est très similaire à celle qui a été enregistrée sur le réseau PMMA₅ et cela quelle que soit la proportion de PCR39[®] dans le RIP. Seule une légère différence est détectée lors des premiers mois durant lesquels l'aire de la bande diminue lorsque la proportion de PCR39[®] augmente. En revanche, peu de différences entre les matériaux sont ensuite détectées à des temps longs de vieillissement. A partir de 10 mois de vieillissement, la variation semble suivre celle de la bande à 3510 cm⁻¹. En effet, l'aire de cette bande caractéristique des fonctions alcool liées augmente avec le temps de vieillissement, mais aussi avec la proportion de PCR39[®]. Ces premières données confirment qu'il y a formation de groupements alcooliques issus principalement de la photo-oxydation du PCR39[®]. Néanmoins, la bande à 3635 cm⁻¹, caractéristique de la formation d'eau lors d'une réaction de cage au cours du photovieillissement du PCR39[®], évolue peu lors des 18 mois de vieillissement naturel. Il semble donc que la décomposition des groupements hydroxyle/hydroperoxyde menant à la formation d'insaturations soit alors limitée. Pour le RIP PCR39[®]/PMMA₅ (25/75), nous retrouvons que cette bande est du même ordre de grandeur que pour celle du réseau PMMA₅.

Ces résultats confirment que les modifications chimiques engendrées par un photovieillissement dépendent fortement de la proportion de PCR39[®] dans le RIP sauf pour le RIP PCR39[®]/PMMA₅ (25/75). Ce dernier évolue de manière similaire à celle du PMMA₅. Cette singularité peut s'expliquer par une morphologie du RIP différente de celles des autres compositions. Nous avons, en effet, montré dans le Chapitre 1 (cf. § V-1.1) que le RIP PCR39[®]/PMMA₅ (25/75) présente une morphologie d'une phase dispersée de PCR39[®] dans une matrice de PMMA. Ainsi le PMMA jouerait dans ce matériau un rôle protecteur du PCR39[®] et les effets du vieillissement naturel y sont alors limités.

Comme attendu, les mesures réalisées en spectroscopie UV-visible ne montrent sur les RIPs aucun changement au cours du vieillissement comme le montre les valeurs de b* (Figure 93).

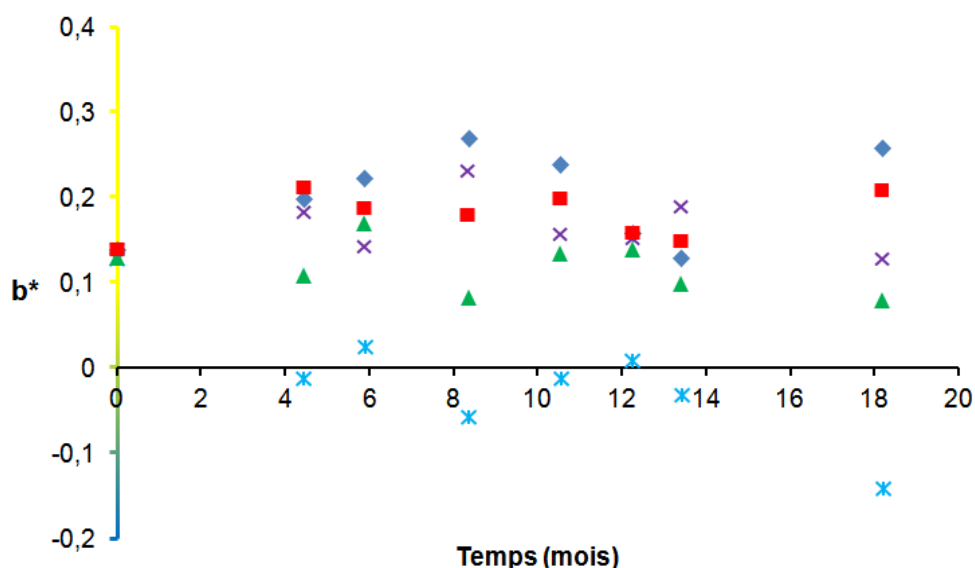


Figure 93 : Variation du b^* des réseaux de (◆) PCR39® et (*) PMMA₅ et des RIPs PCR39®/PMMA₅ (×) (25/75) (▲) (50/50) et (■) (75/25) en fonction du temps au cours de leur vieillissement naturel

Aucune variation colorimétrique n'est détectée après 18 mois de vieillissement naturel, tout comme sur le PCR39®. Pour mémoire, lors du vieillissement artificiel, la valeur de b^* (représentant le jaunissement) passait de 0,13 avant vieillissement à 0,92 après 336 heures. Ces derniers résultats confortent l'hypothèse que lors du vieillissement naturel il n'y a pas, après 18 mois, de formation d'insaturations issues de la photo-oxydation.

Conclusion

Lors du vieillissement naturel, la structure chimique des réseaux PCR39® et PMMA₅ évolue donc de façon importante. En effet, des bandes d'absorption caractéristiques de groupements hydroxyle ($3700-3100\text{ cm}^{-1}$) apparaissent. Toutefois, l'étude colorimétrique et l'analyse par spectroscopies UV-visible ne révèle aucun changement sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée. Dans les RIPs PCR39®/PMMA₅, la formation des groupements hydroxyle augmente avec la proportion de PCR39®. Par contre, le RIP PCR39®/PMMA₅ (25/75) présente des modifications extrêmement proches de celles du PMMA. Ce dernier ayant une bonne résistance aux UV, ce RIP présente donc des avantages pour une utilisation de longue durée.

Au cours du vieillissement artificiel, nous avons retrouvé que le PCR39® joue un rôle prépondérant dans les phénomènes de photovieillissement. En effet, l'intensité de la bande d'absorption à 3510 cm^{-1} , caractéristique de la formation d'alcools liés, augmente avec la proportion de PCR39® dans le RIP. L'augmentation de la densité de réticulation de la phase de PMMA permet de réduire la formation de ces composés. En effet, en diminuant la perméabilité à l'oxygène du matériau, il est possible de limiter sa photo-oxydation. Par contre, les analyses par spectroscopie UV-Visible montrent que l'introduction du PMMA au

PCR39[®] dans une architecture de RIP, provoque l'augmentation de la formation d'insaturations liée au photovieillissement du PMMA et du PCR39[®] (réaction de Norrish II). Cet effet n'a pas été mis en évidence lors du vieillissement naturel.

La comparaison des variations spectrales provoquées par ces deux types de vieillissement a montré que certaines modifications, comme la formation de fonctions alcool, sont équivalentes. Dans ce cas, le PCR39[®] joue un rôle prépondérant dans le photovieillissement. Par contre, d'autres modifications comme la formation de groupements chromophores ne sont observées que lors du vieillissement artificiel, et ne sont pas détectées lors du vieillissement naturel sur la durée étudiée. Néanmoins les résultats obtenus en colorimétrie lors du vieillissement naturel montre une variation de la valeur de b^* au cours du temps. Cette variation pourrait alors indiquer la formation, puis la dégradation de certains groupements chromophores formés lors du photovieillissement. Une étude sur la détection des composés formés lors du vieillissement permettrait de confirmer cette hypothèse.

Finalement, plusieurs paramètres pourraient permettre de diminuer la dégradation de ces matériaux lors de leur exposition à la lumière. Augmenter la densité de réticulation du PMMA afin de réduire la perméabilité à l'oxygène est une solution. Il a été montré dans la littérature³¹ que la formation des premiers radicaux amorçant les dégradations, provenaient d'impuretés présents dans le matériau, tels que les restes de peroxydes utilisés comme amorceur thermique. Ainsi, une diminution de la quantité d'amorceur permettrait sans doute de diminuer les phénomènes de dégradation lors d'une exposition à la lumière.

Références bibliographiques

- ¹ Klemchuk, P. *Polymer stabilization and degradation*. **1985**, ACS symposium series, ISSN 0097-6156; 280, p.37
- ² Yousif, E.; Haddad, R. *Springerplus* **2013**, 2, 398.
- ³ Grassi, N.; Scott, G Eds, *Polymer Degradation and Stabilisation* **1985**, Cambridge University Press, London
- ⁴ Wochnowski, C.; Shams Eldin, M. A.; Metev, S. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 89, 252–264.
- ⁵ Siampiringue, N.; Leca, J.-P.; Lemaire, J. *Eur. Polym. J.* **1991**, 27, 633–641.
- ⁶ Schnabel, W. *Polymers and light : Fundamentals and Technical Application*, Ed Wiley-VCH, **2007**
- ⁷ Wei, S.; Vaidya, B.; Patel, A. B.; Soper, S. a; McCarley, R. L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16988–16996.
- ⁸ Colom, X.; Garcia, T.; Sunol, J. J.; Saurina, J.; Carrasco, F. *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, 287, 308–312.
- ⁹ Kudoh, H.; Sasuga, T.; Seguchi, T.; Katsumura, Y. *Polymer*. **1996**, 37, 4663–4665.
- ¹⁰ Eve, S.; Mohr, J. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 2927–2933.
- ¹¹ Caykara, T.; Güven, O. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 65, 225–229.
- ¹² Rivaton, A. *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, 49, 163–179.
- ¹³ Mailhot, B.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Moustaghfir, A.; Tomasella, E.; Jacquet, M.; Ma, X.-G.; Komvopoulos, K. *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 104310.
- ¹⁴ Claude, B.; Gonon, L.; Duchet, J.; Verney, V.; Gardette, J. . *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 83, 237–240.
- ¹⁵ Collin, S.; Bussière, P.-O.; Thérias, S.; Lambert, J.-M.; Perdereau, J.; Gardette, J.-L. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 2284–2293.
- ¹⁶ Tse, K. C. C.; Ng, F. M. F.; Yu, K. N. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 2380–2388.
- ¹⁷ Herk, L.; Feld, M.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2998–3005.
- ¹⁸ El Ghazaly, M.; Aydarous, A. Sh.; Al-Thomali, T. A. *Life Science Journal*. **2013**, 10, 2446–2450
- ¹⁹ Kaczmarek, H.; Kamińska, A.; Herk, A. Van. *Eur. Polym. J.* **2000**, 36, 767–777.
- ²⁰ Lipatov, Y.S. *Polym. Int.* **2000**, 49, 334–336
- ²¹ Mai, C.; Johari, G.P. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. B* **1987**, 25, 1903–1911
- ²² Lin, M.-S.; Wang, M.-W.; Cheng, L.-A. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 66, 343–347.
- ²³ Rosu, D.; Rosu, L.; Mustata, F.; Varganici, C.-D. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 1261–1269.
- ²⁴ Lin, M.-S.; Wang, M.-W.; Cheng, L.-A. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 66, 343–347.
- ²⁵ Laskar, J.; Vidal, F.; Fichet, O.; Gauthier, C.; Teyssié, D. *Polymer*. **2004**, 45, 5047–5055.

-
- ²⁶ Rosu, L.; Cascaval, C. N.; Ciobanu, C.; Rosu, D.; Ion, E. D.; Morosanu, C.; Enachescu, M. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2005**, *169*, 177–185.
- ²⁷ Cascaval, C.; Rosu, D.; Rosu, L.; Ciobanu, C. *Polym. Test.* **2003**, *22*, 45–49.
- ²⁸ Plyler, E. K. *Journal of Research of the National Bureau of Standards.* **1952**, *48*, No.4.
- ²⁹ Murphy, D.; de Pinho, M. N. *J. Memb. Sci.* **1995**, *106*, 245–257.
- ³⁰ McCaig, M. S.; Paul, D. R. *Polymer.* **1999**, *40*, 7209–7225.
- ³¹ T. Wismontski-Knittel, T.; Kilp, T. *J. Polym. Sci : Polym Chem Ed.* **1983**, *21*, 3209-3223

Chapitre 3 : Réalisation de Réseaux Interpénétrés de Polymères Hybrides : PCR39®/PMMA hybride

Nous avons montré dans le chapitre 1 qu'il est possible de réduire la sensibilité à la rayure du PMMA en l'associant à du PCR39® dans une architecture de Réseaux Interpénétrés de Polymères. Pour renforcer la résistance à la rayure d'un polymère une autre voie consiste à synthétiser un matériau hybride, associant à la fois des composés organiques et inorganiques. Afin de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de matériaux hybrides, plusieurs exemples, tirés de l'état de l'art, vont être présentés. Les méthodes utilisées pour former un matériau hybride ainsi que les propriétés mécaniques qui en découlent seront alors discutés. Enfin la possibilité de former un matériau hybride à partir de réseaux interpénétrés de polymères développés au chapitre 1 sera étudiée. Pour cela, des nanoparticules seront préalablement modifiées avant leur introduction dans les RIPs. Les propriétés de ces nouveaux matériaux seront par la suite étudiées.

I-Les matériaux hybrides : état de l'art

On appelle matériau hybride, un matériau composé d'une phase organique et inorganique. Ces matériaux sont classés selon les interactions qui existent entre les phases inorganique et organique et plus finement en fonction de la structure des associations¹ (Figure 94).

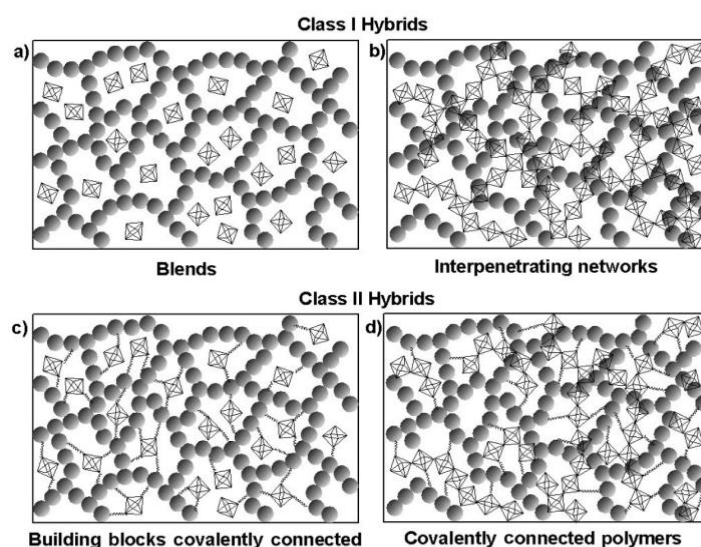


Figure 94 : Schéma des différentes architectures de matériaux hybrides associant (●) phase organique et (◆) phase inorganique¹

Les matériaux hybrides de classe I ne présentent que de faibles interactions entre les deux phases, telles que des interactions de Van der Waals ou électrostatiques ou encore des liaisons hydrogène. A l'intérieur de cette classe, deux architectures sont décrites selon que la phase inorganique est dispersée^{2,3} ou continue^{4,5}.

Dans les matériaux hybrides de classe II, des liaisons covalentes sont formées entre les phases inorganique et organique^{6,7}. Cela permet, par exemple, la dispersion de nanoparticules d'oxyde de silicium dans du polystyrène⁸ ou de clusters d'oxyde de titane porteur des fonctions acrylate ou méthacrylate dans une matrice PMMA ou d'acide polyméthacrylique⁹.

Dans la littérature, des charges très diverses en termes de forme et de nature, ont été dispersées dans divers matériaux polymères dans le but d'améliorer certaines de leurs propriétés telles que leur résistance à la rayure ou encore leur stabilité thermique. Toute la difficulté des synthèses de matériaux hybrides réside généralement dans la dispersion efficace des charges au sein de la matrice de polymère. Ainsi, la silice, synthétisée à partir de Tétraéthoxysilane (TEOS) ou Tétraméthoxysilane (TMOS) est alors souvent utilisée comme phase inorganique. Dans la suite de ce manuscrit, nous n'avons retenu que les matrices organiques à base de PMMA et de Polycarbonate. Une attention toute particulière a été portée à la modification de leurs propriétés mécaniques, en particulier anti abrasives.

I-1. Matériaux hybrides à base de PMMA

I-1.1. Synthèses et propriétés mécaniques et thermiques

Deux principales méthodes permettent la dispersion de charges de taille, le plus souvent, nanométrique, dans une matrice polymère.

La méthode dite de *grafting from* pour laquelle l'amorceur de polymérisation est greffé à la surface des charges. La polymérisation est alors amorcée à partir de la surface des nanoparticules. La polymérisation radicalaire contrôlée, de type RAFT ou ATRP est alors généralement utilisée afin d'obtenir des chaînes de longueurs équivalentes en surface^{10,11}. Ainsi, un amorceur original a été préparé par hydrosilylation d'un amorceur ATRP avec le diméthyléthoxysilane. Ce dernier a ensuite été greffé à la surface de nanoparticules de silice, d'une taille comprise entre 75 et 300 nm, formant alors un macro-amorceur. La polymérisation contrôlée du styrène et du MMA a alors été étudiée et des mesures en GPC ont montré que l'indice de polymolécularité (PDI) est proche de 1 sous différentes conditions.

La seconde méthode de *grafting through* permet d'intégrer les nanoparticules au sein du réseau de polymère grâce à la présence de fonctions polymérisables à leur surface. Les charges sont alors réparties de manière aléatoire. La matrice polymère est donc formée simultanément à l'intégration des nanoparticules au sein de cette dernière. L'équipe de T. Otsuka¹² a ainsi fonctionnalisé des nanoparticules d'oxyde de zirconium, d'environ 5 nm de diamètre afin de conserver la transparence du matériau, avec du 3-(méthacryloxy)propyl-triméthoxysilane (MPTS) (Figure 95).

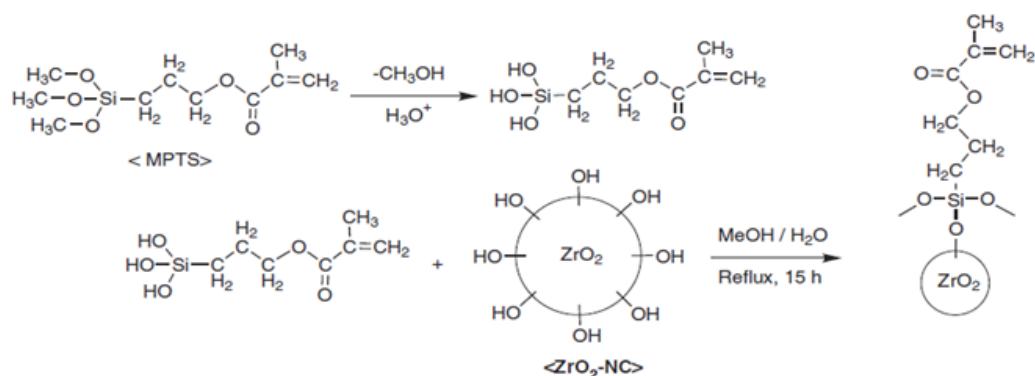


Figure 95 : Schéma de la fonctionnalisation de nanoparticules de zirconium par le MPTS¹²

Cette fonctionnalisation permet d'obtenir des fonctions méthacrylate en surface des nanoparticules. Ces dernières peuvent ensuite être dispersées de manière homogène dans une solution de monomères. Les fonctions en surface des nanoparticules copolymérisent alors avec celle du monomère. Ainsi, un PMMA contenant jusqu'à 39 wt% de nanoparticules reste transparent et est plus résistant thermiquement que le PMMA non chargé.

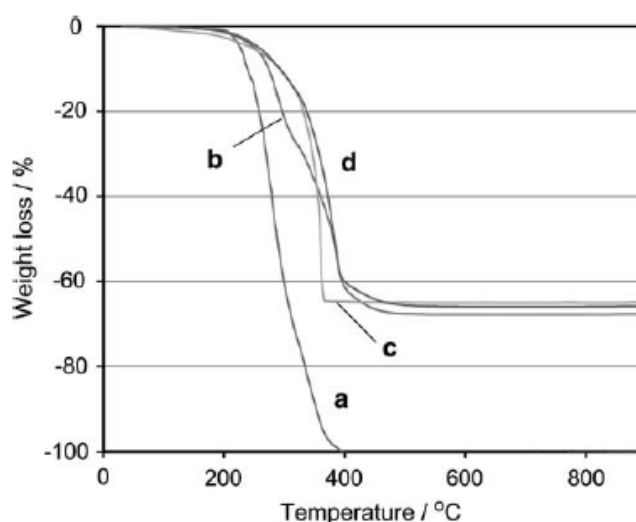


Figure 96 : TGA de (a) PMMA, (b) PMMA/MPTS_ZrO₂ (61/39) et un mélange de PMMA contenant (c) ZrO₂ et (d) MPTS-ZrO₂ (7/1)

En effet, l'analyse thermogravimétrique (TGA) montre une augmentation de la température de dégradation du PMMA pur de 200 (Figure 96-a) à 280 °C lorsque 39 wt% de nanoparticules de zirconium fonctionnalisées sont introduites (Figure 96-b). Des résultats similaires sont obtenus lorsque 14% de nanoparticules fonctionnalisées (Figure 96-d) ou non (Figure 96-c), sont simplement mélangées au PMMA. Il semble donc que la fonctionnalisation des nanoparticules permette de réduire leur proportion à introduire pour modifier une propriété.

S. M. Khaled¹³ et al ont introduit des nanofibres et nanoparticules de TiO_2 , préalablement modifiées par de l'acide méthacrylique, dans une matrice de PMMA (Figure 97).

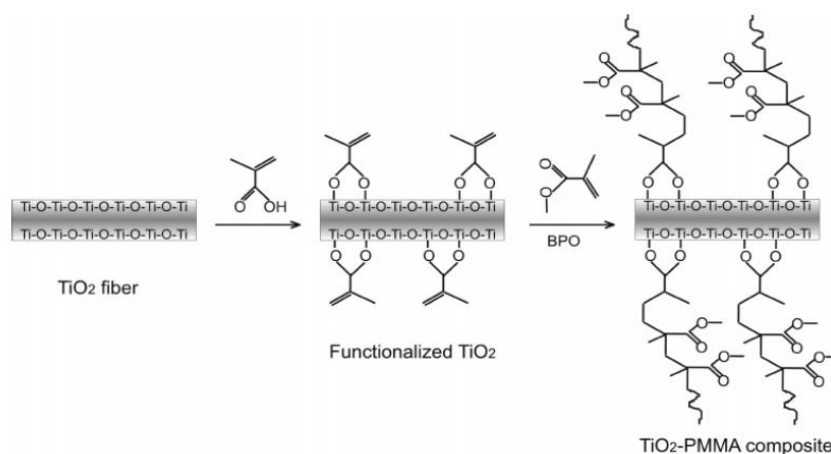


Figure 97 : Schéma de la fonctionnalisation de nanofibres d'oxyde de titane par l'acide méthacrylique, puis formation du matériau hybride TiO_2 -PMMA

La T_g du matériau hybride augmente de 106 à 122 °C avec l'augmentation de la quantité massique de nanofibres de 0 à 17% (Tableau 9). De même, le module élastique augmente de 5 à environ 7,5 GPa lorsque la quantité de nanofibres augmente de 0 à 15 wt%. Cette augmentation est plus faible lorsque les fibres de TiO_2 sont remplacées par des nanoparticules (Figure 98). Lorsque les charges ne sont pas fonctionnalisées, les valeurs de module de Young sont également plus faibles et les valeurs de T_g n'évoluent pas logiquement. Cela tend à prouver l'importance de la fonctionnalisation des charges inorganiques pour leur intégration au sein du matériau polymère.

Tableau 9 : T_g du matériau hybride TiO_2 -PMMA en fonction de la proportion massique de TiO_2 introduite

n- TiO_2 wt%	T_g (°C)	
	Fonctionnalisé	Non Fonctionnalisé
0	106	106
3,5	118	90
12,5	120	106
17	122	118

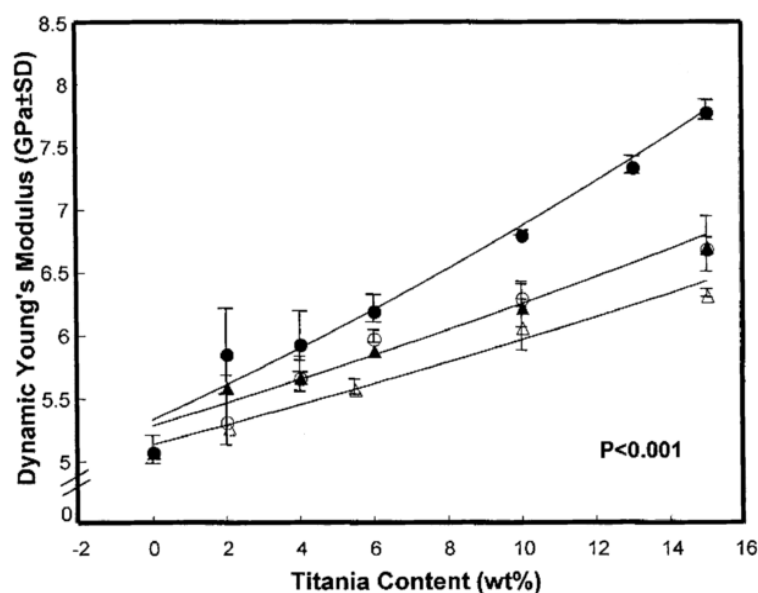


Figure 98 : Evolution du module de Young du matériau hybride TiO_2 -PMMA en fonction de la nature et du taux des charges d'oxyde de titane (●) nanofibres fonctionnalisées ; (○) nanofibres non fonctionnalisées ; (▲) nanosphères fonctionnalisées et (△) nanosphères non fonctionnalisées

Tout comme les oxydes de zirconium et de titane, des oxydes de silicium sont souvent utilisés. A titre d'exemple, Liu et al¹⁴ ont dispersé de grandes quantités de nanoparticules de silice de 10-20 nm de diamètre dans une matrice de PMMA. Afin d'assurer la compatibilité des charges avec la matrice, la surface des nanoparticules a été préalablement modifiée par l'éther d'allyle et glycidyle (AGE) (Figure 99).

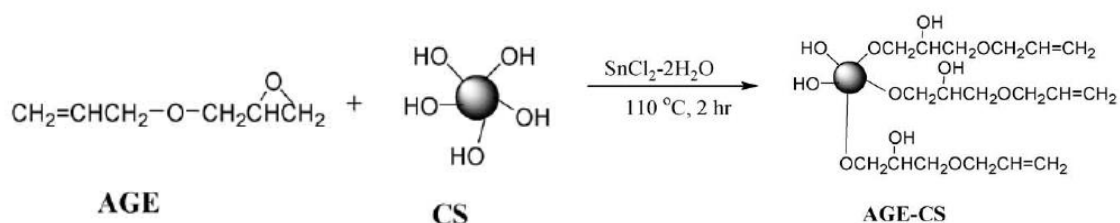


Figure 99 : Schéma de la fonctionnalisation des nanoparticules de Silice par l'AGE

La synthèse des matériaux a été réalisée en introduisant entre 43 et 76% en masse de silice fonctionnalisée dans du MMA. Un mélange homogène est obtenu en ajoutant du THF. Le POB est utilisé afin d'amorcer la polymérisation. La dispersion des particules a été vérifiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Energie Dispersive de rayons X (EDX) sur un matériau PMMA contenant 50% en masse de silice fonctionnalisée (Figure 100).

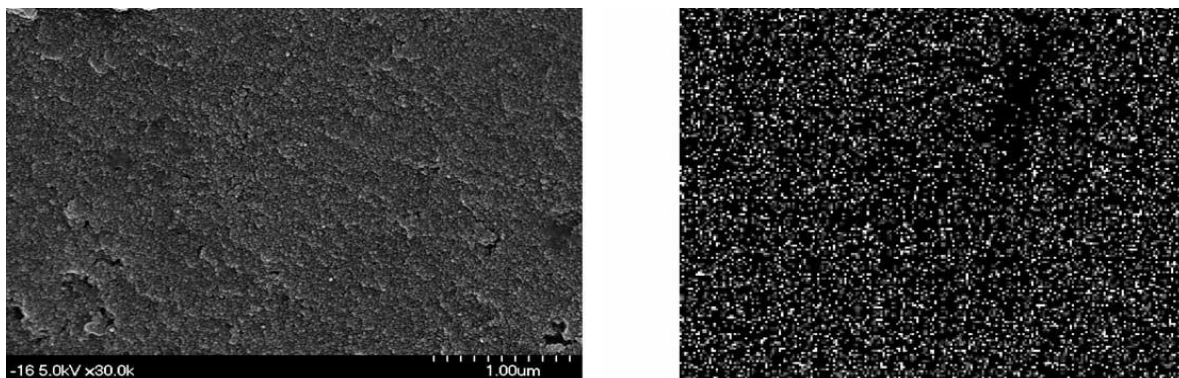


Figure 100 : Image MEB (gauche) et EDX (droite) du matériau PMMA contenant 50% massique de silice fonctionnalisée AGE

Malgré l'importante quantité de silice introduite dans la matrice de PMMA, la dispersion des nanoparticules est homogène. Aucune aggrégation n'est observée. De plus, sur tous les échantillons préparés, les duretés de surface, mesurées par un test de dureté au crayon, ont révélé des valeurs supérieures à 9H. En comparaison, le PMMA classique possède une dureté de 5H¹⁵

De la même manière, P.S. Chinthamanipeta et al¹⁶ ont fonctionnalisé des nanoparticules de silice de 20 nm de diamètre avec du 3-méthacryloxypropyl diméthylchlorosilane. La densité de greffage de l'organosilane ($\mu\text{mol.m}^{-2}$) est déterminée par TGA. Le taux de greffage du 3-méthacryloxypropyl diméthylchlorosilane sur les nanoparticules de silice conduit à 1,1 méthacrylate/nm².

Ces nanoparticules fonctionnalisées sont ensuite dispersées dans le MMA en présence de THF. La synthèse du PMMA, en présence des nanoparticules, se fait par polymérisation radicalaire contrôlée (RAFT) du MMA, amorcée par l'AIBN, sous azote à 60 °C pendant 15 h. Trois matériaux PMMA contenant 10, 17 et 23% en masse de silice ont été préparés. La dispersion des nanoparticules au sein du PMMA a été vérifiée par Microscopie Electronique à Transmission (MET).

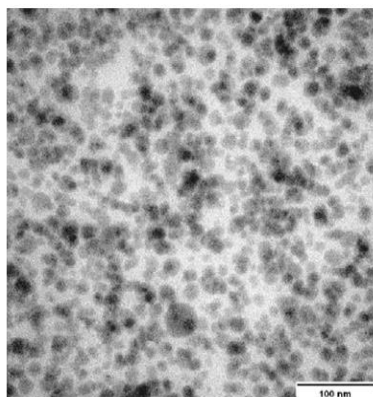


Figure 101 : Image MET du matériau hybride PMMA-Silice avec 23% de silice

La dispersion des nanoparticules dans le PMMA est correcte puisqu'aucune agrégation n'est observée. En effet, la taille des nanoparticules se situe entre 15 et 30 nm alors que leur taille initiale est de 20 nm.

Les mesures TGA ne montrent aucune perte de masse des matériaux avant 280 °C, signe d'une polymérisation complète et homogène (pas de petites chaînes susceptibles d'être dégradées à plus basse en température).

L'influence de l'ajout des nanoparticules sur les propriétés thermomécaniques dans la matrice de PMMA ont été étudiées par DMTA (Figure 102).

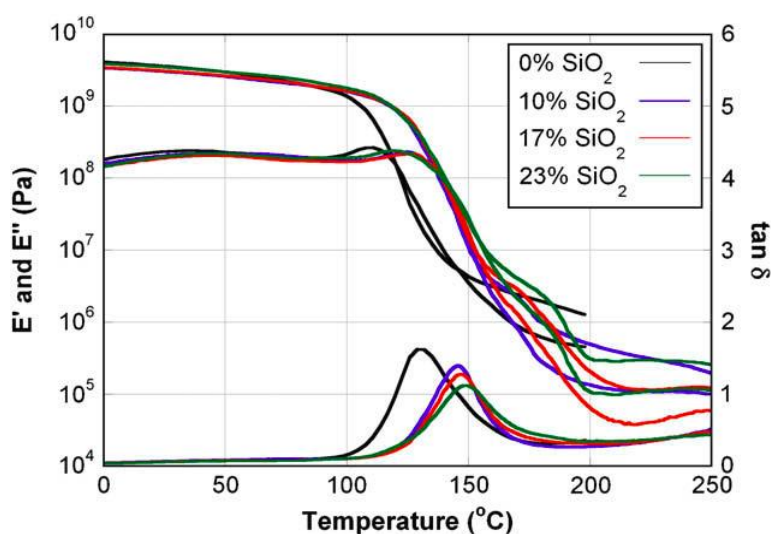


Figure 102 : Analyse DMA des matériaux hybrides PMMA-silice contenant différentes proportions de silice

La température de relaxation mécanique $T\alpha$ (maximum du pic de $\tan \delta$) augmente d'environ 10 °C avec l'augmentation de la proportion de nanoparticules de silice introduite. Ce décalage est accompagné d'une légère augmentation des modules de conservation et de perte au-delà de la $T\alpha$ (plateau caoutchoutique) lorsque la quantité de silice introduite augmente. Ces résultats indiquent donc que le PMMA semble être réticulé par les nanoparticules de silice dans ces conditions.

Canché-Escamillia et al¹⁷ ont également étudié l'effet de l'ajout de nanoparticules de type cœur-écorce composées de silice et de PMMA dans une résine de bis glycidyl diméthacrylate (bis-GMA), réticulée par le triéthylène glycol diméthacrylate, pour la fabrication d'un matériau dentaire. Ces nanoparticules ont été réalisées en émulsion, le MMA étant polymérisé puis précipité en surface des nanoparticules. Leur taille est comprise entre 75 et 85 nm pour, respectivement, 22 et 43% de PMMA en masse par rapport à la silice. Les résines synthétisées en présence de nanoparticules de silice modifiées, ou non, avec une écorce de PMMA ont été analysées en TGA et en DMA (Figure 103).

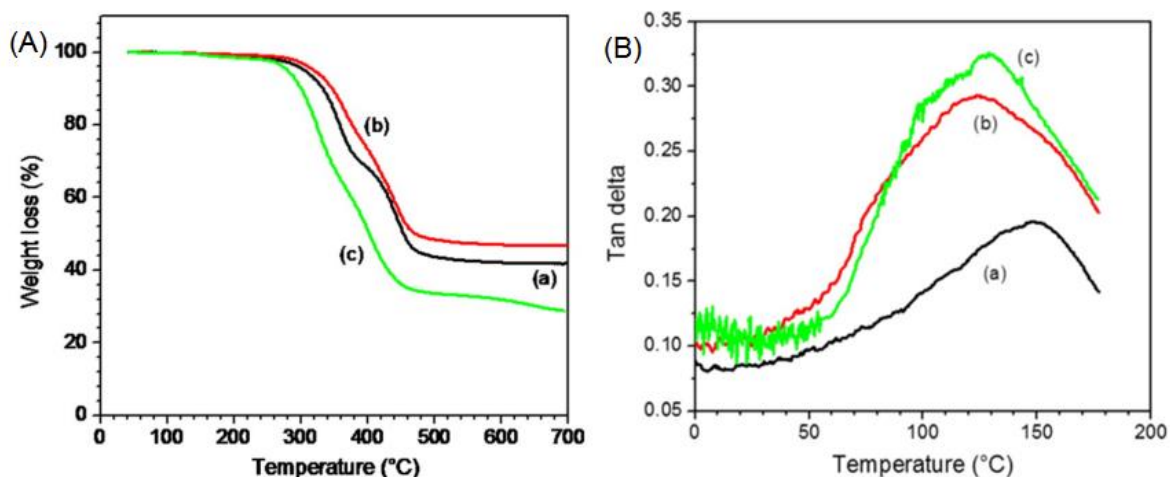


Figure 103 : (A) Thermogramme et (B) $\tan \delta$ des matériaux hybrides contenant 40% de nanoparticules de (a) silice, (b) silice- écorce PMMA hybrides (78/22) et (c) silice- écorce PMMA hybride (57/43)

La température de dégradation diminue lorsque l'écorce PMMA des nanoparticules de silice augmente. Cela est expliqué par la formation d'un réseau semi-interpénétré de polymère entre la matrice hôte (bis-GMA) et le PMMA entourant la nanoparticule de silice. Les enchevêtrements physiques entre les deux polymères entraîneraient une diminution de stabilité thermique des matériaux.

Les matériaux présentent un large pic de $\tan \delta$, synonyme d'une réticulation non homogène du réseau de bis-GMA. Le pic est plus large et la valeur de T_α plus faible lorsque la résine contient des nanoparticules avec une écorce de PMMA.

En conclusion, les matériaux hybrides à base de PMMA obtenus présentent tous une dispersion homogène des charges préalablement modifiées au sein de la matrice hôte. La présence de ces charges entraîne une modification des propriétés, aussi bien mécaniques ($\tan \delta$, T_α , module de Young...) que thermique (augmentation de la température de dégradation) des matrices organiques. En revanche, l'utilisation de nanoparticules de type cœur-écorce, entraîne plutôt une dégradation de ces propriétés. Il semble donc que la synthèse de matériaux hybride de classe II, c'est-à-dire dans lesquelles des liaisons fortes entre les composés associés, soit la voie à privilégier.

I-1.2. Propriétés anti-abrasive

L'insertion de nanocharges au sein d'une matrice polymère permet, outre l'amélioration de ses propriétés mécaniques et thermique, d'augmenter sa résistance à la rayure. Ainsi, Bauer et al¹⁸ ont étudié l'effet de nanoparticules fonctionnalisées par un trialkoxysilane possédant une fonction vinylique terminale, sur les propriétés anti-abrasives d'une finition UV pour parquet. Cette finition correspond à un revêtement de type

polyacrylate (tétrahydroxyéthylpentaerythritol tétraacrylate (SR 494), polyméthacrylate d'hydroxyéthyle et diacrylate de 1,6-hexanediol). Afin de comparer l'effet de la nature chimique des charges sur la résistance à l'abrasion du matériau hybride, la perte de masse des différents matériaux a été mesurée après 500 cycles avec un Taber Abraser. Ainsi plus la perte de masse est faible, plus le revêtement est résistant à l'abrasion. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Perte de masse lors de l'abrasion de la finition SR 494 selon la nature et la quantité de charges inorganiques incorporées

	SR 494 sans charge	Al₂O₃ (35 wt%)	SiO₂ (35 wt%)	ZrO₂ (29 wt%)	TiO₂ (27 wt%)
Abrasion (mg)	53	13	15	14	38

En tenant en compte de l'aspect économique des charges, (la silice et l'alumine étant bien moins cher que le zirconium), les auteurs ont classés ces charges selon leur efficacité :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq \text{SiO}_2 \geq \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$$

Ainsi, les nanoparticules fonctionnalisées d'alumine, de silice ou de zirconium semblent plus efficaces contre l'abrasion du revêtement pour parquet que les nanoparticules de titane.

M. Avella et al¹⁹ ont étudié les propriétés anti-abrasives d'un hybride de classe 1 composé de PMMA contenant des nano-charges de carbonate de calcium (CaCO₃), d'environ 40 nm de diamètre, fonctionnalisées par de l'acide stéarique. Cette modification augmente l'hydrophobie des nano-charges et améliore leur dispersion dans le MMA. Le matériau est ensuite formé en masse par polymérisation radicalaire du MMA amorcée avec 1 wt% de DCP.

Tableau 11 : Tg, module de flexion et perte de masse après abrasion de matériau hybride PMMA-CaCO₃ en fonction de la quantité de charge

Quantité de CaCO₃ (%)	Tg (°C)	Module de Flexion (MPa)	Perte de masse (%)
0	90	1880	5
2	120	2450	3
3	124	2700	2,5
4	127	2920	2,4
6	125	3000	2,4

L'introduction de 0 à 6 wt% de ces nano-charges augmente la Tg du PMMA linéaire de 90 à 125 °C (Tableau 11). Simultanément, le module de flexion augmente d'environ 1900 à 3000 MPa. Enfin, les propriétés anti-abrasives, quantifiées par la perte de masse sur l'échantillon après rayure, sont également améliorées par l'introduction des nano-charge. En

effet, le matériau perd deux fois moins de masse lorsque le CaCO_3 est introduit à hauteur de 6% : il devient plus résistant à la rayure.

Le rôle clé de la fonctionnalisation des nanoparticules de silice (30-40 nm de diamètre) par le MPTS sur la résistance à l'abrasion a également été démontré sur le revêtement de SR 494²⁰. En effet, lorsque les nanoparticules ne sont pas fonctionnalisées et que leur proportion est supérieure à 15 wt%, les mélanges présentent un aspect pâteux ne pouvant pas être mis en œuvre comme revêtement. La fonctionnalisation permet de renforcer l'interface entre parties organique et inorganique. Ainsi, à partir de mesures d'opacité après rayure, le revêtement SR 494 contenant 35 wt% de nanoparticules présente 4 fois moins de rayure que le revêtement seul. La microdureté d'un film de type polyacrylate augmente également quasi-linéairement avec l'ajout de silice fonctionnalisée par un organosilane de type méthacrylique ou vinylique²¹ (Figure 104-A).

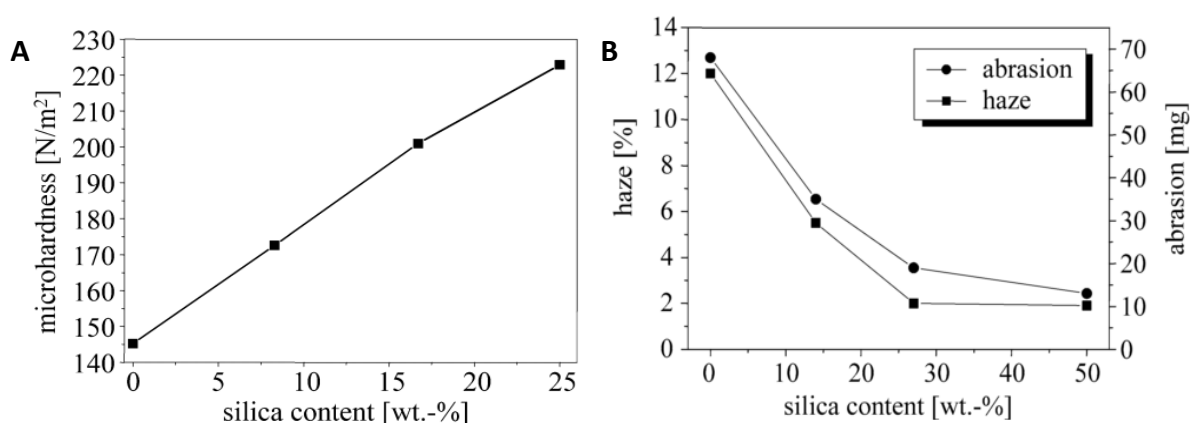


Figure 104 : (A) Microdureté et (B) Abrasion et voilage après 100 cycles au Taber CS 10 et 50 cycles au Taber S 42 respectivement d'un revêtement hybride de type polyacrylate en fonction du taux de silice fonctionnalisée incorporé

Ainsi, la microdureté passe de 145 à 220 N.m^{-2} lorsque la proportion de silice augmente de 0 à 25 wt% dans le film. Cette augmentation de la microdureté s'accompagne simultanément d'une augmentation de la résistance à la rayure (Figure 104-B). En effet, la proportion massique de résidu issu de l'abrasion de la surface est 6 fois plus faible lorsque 50% de silice sont introduits dans le revêtement.

D'autres agents de couplage ont également été utilisés pour modifier des nanoparticules en vue de réaliser des revêtements anti-rayure à base d'une matrice acrylate. Ainsi, Rodriguez et al²² ont fonctionnalisé des nanoparticules de silice avec le dichlorodiméthylsilane. Jusqu'à 30% en masse de silice fonctionnalisée ont été incorporés dans une matrice de PMMA. Le revêtement est déposé sur du bois avec une épaisseur de 50 μm . Les propriétés anti abrasives sont ensuite mesurées par perte de masse après des tests d'abrasion à l'aide de papier à poncer (type F-120 : grains de 125 μm). L'ensemble est comparé à un revêtement commercial dont le nom et la composition ne sont pas précisés (Figure 105).

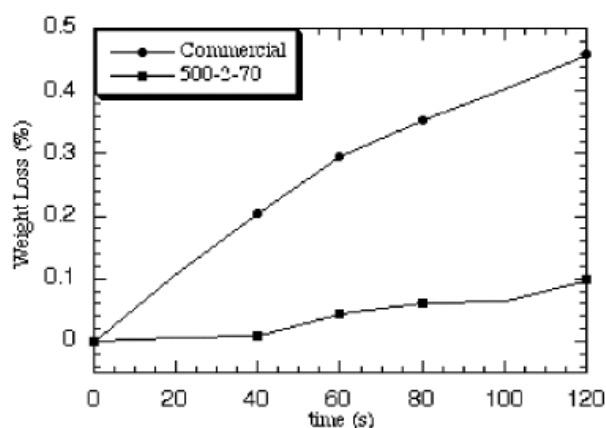


Figure 105 : Comparaison de la perte de masse en fonction du temps d'abrasion d'un revêtement commercial et d'un revêtement hybride PMMA avec 30% de silice

Les résultats de ce test montrent des performances supérieures pour le composite PMMA-silice avec une perte de masse quatre fois moins importante comparativement au revêtement commercial.

D'autres méthodes, plus originales, ont été trouvées afin d'introduire des nanoparticules à la surface d'une matrice de PMMA afin d'en renforcer les propriétés anti-abrasives. M. Qu et al²³ ont utilisé des nanoparticules de silice fonctionnalisées soit par une fonction méthyle via une réaction avec le triméthylsilyl, soit par une fonction amine par réaction avec le p-aminophényltriméthoxysilane. Ces nanoparticules ont ensuite été déposées à la surface d'un film de PMMA qui a été chauffé à une température supérieure à sa Tg (142 °C). Les vitesses de pénétration des différentes nanoparticules dans le matériau ont été mesurées afin de déterminer celle qui a le plus d'affinité pour le PMMA. Les nanoparticules de silice fonctionnalisées avec une fonction amine sont les plus performantes en termes d'amélioration de la résistance à l'abrasion du fait de leur meilleure affinité avec la matrice PMMA. Ainsi, une profondeur de rayure d'environ 7 µm est mesurée sur le PMMA seul et de 4 µm pour le PMMA-silice-NH₂ (Figure 106-b). De plus, le volume de la rayure est divisé d'un facteur 3 (Figure 106-a).

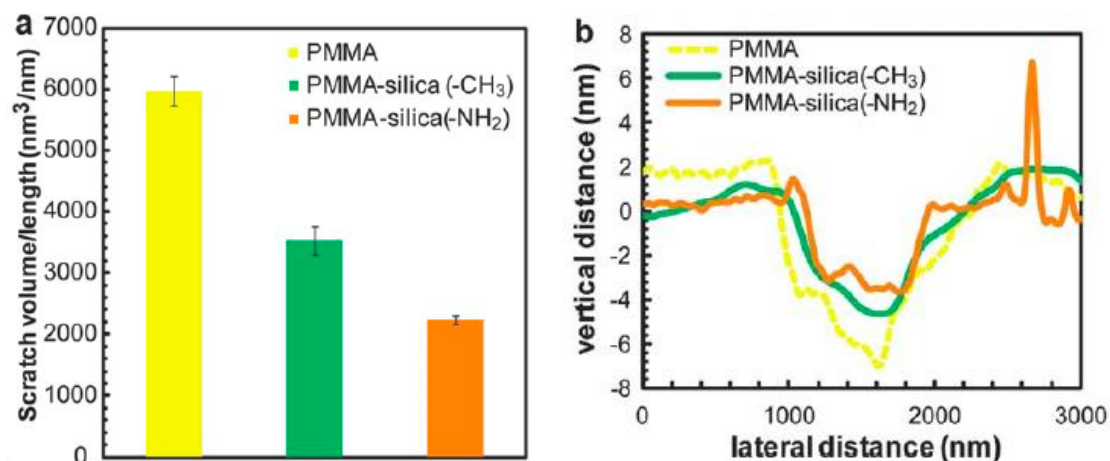


Figure 106 : (a) Volume et (b) profondeur de rayures réalisées sur un PMMA en fonction du type de fonctionnalisation des charges de silice introduites à la surface

L'introduction de charges au sein d'une matrice PMMA permet donc de renforcer la dureté du matériau et donc sa résistance à l'abrasion. Pour mettre en évidence les propriétés anti-abrasives, différentes méthodes sont utilisées : la mesure de la perte de masse du matériau après plusieurs cycles de friction en surface, la perte d'opacité de la surface rayée ou encore la mesure directe de la profondeur de rayure font partie des techniques les plus couramment utilisées.

Différents types de charges sont introduites dans la matrice polymère. Selon la nature de la charge inorganique choisie, le renforcement de la surface est alors différent. Enfin, la modification de la surface des charges représente aussi une étape importante dans la synthèse de composite car elle permet une meilleure dispersion de celles-ci au sein de la matrice hôte et donc *in fine* de meilleures propriétés, notamment visuelle, avec la conservation de la transparence du matériau par exemple.

I-2. Matériaux hybrides à base de Polycarbonate

Le polycarbonate (PC) étant un thermoplastique d'usage courant, il a également été utilisé comme matrice organique de matériaux hybrides. Il a, par exemple, été associé à des nanoparticules d'oxyde de zinc afin d'améliorer sa résistance à l'usure²⁴. Ce matériau hybride a été préparé en mélangeant des charges de ZnO de 53 nm de diamètre avec un PC de masse molaire 22000 g.mol⁻¹. Le mélange a ensuite été injecté et moulé à 280 °C. Les mesures DSC et TGA montrent une diminution de la Tg du PC de 144 à 134 °C et de sa température de décomposition de 545 à 510 °C lorsque 5% en masse de ZnO sont introduites. Ainsi, comme cela a été précédemment décrit avec le PMMA¹², l'ajout de charges non fonctionnalisées entraîne la formation d'un milieu hétérogène, ce qui se traduit par une diminution de certaines propriétés telle que la stabilité thermique. Par contre, l'introduction de seulement 0,5% de nanoparticules ne modifie pas l'élongation à rupture du

PC mais augmente sa dureté, de 81,5 à 85,1 Shore D. Ainsi, l'usure du matériau hybride est plus faible après un test d'abrasion que celle du PC pur.

Wang et al²⁵ ont également élaboré par extrusion, un matériau hybride à base de PC contenant 1% en masse de nanoparticules de carbonate de calcium (CaCO_3) d'une taille comprise entre 100 et 250 nm. Le matériau hybride montre un module élastique supérieur d'environ 10 %, mais une diminution drastique de l'élongation à rupture.

Hakimelahi et al²⁶ ont étudié la dispersion de nanofibres d'aluminium de 1-2 nm de diamètre et 2800 nm de long dans une matrice de PC à base de bisphénol A synthétisée en présence des nanocharges. Les matériaux de différentes compositions ont ensuite été analysés en DMA (Figure 107).

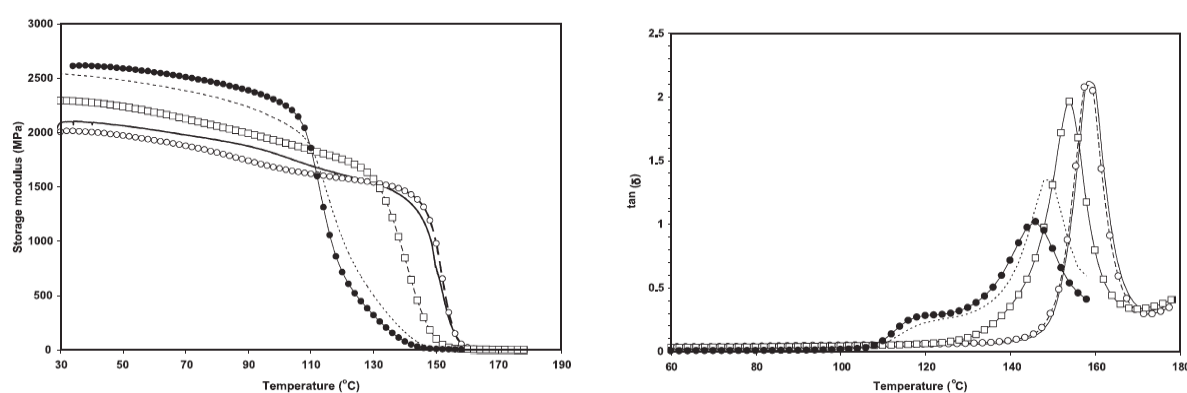


Figure 107 : Modules de conservation et Tan δ en fonction de la température du PC contenant (O) 0 %, (\square) 1 %, (...) 1.6 %, (\bullet) 2.3 % d' Al_2O_3 et (—) 2 % d' Al_2O_3 mélangé à un PC déjà synthétisé

Le module de conservation à température ambiante augmente de 1930 à 2555 MPa avec l'augmentation de la proportion de nanocharges introduite de 0 à 2,3% pour le PC synthétisé en présence des nanofibres (RT). Simultanément, la T_α et l'intensité du pic de $\tan\delta$ diminuent et un épaulement correspondant à la présence de PC de faible masse molaire apparaît à 120 °C. A l'inverse lorsque les 2% de nanofibres sont mélangées à un PC préalablement synthétisé, peu de différences sont observées avec le PC sans charge. D'autres analyses mécaniques ont montré une augmentation du module de Young et de la résistance à la rupture. Néanmoins, l'ajout de charges d'une longueur supérieure à 2 μm entraîne une diminution de la transparence du matériau. De même, au-delà de 0,5 wt% de charges, les valeurs en transmission à 450 nm sont inférieures à 80% du fait de l'agglomération des charges.

L'effet de l'introduction de nanoparticules de silice sur la résistance à la rayure du PC a également été étudié par Wang et al²⁷. Pour cela, un mélange PC-SiO₂ contenant 20% en masse de silice (diamètre = 20 nm) a été déposé en surface du PC. Par une méthode de procédé sol-gel, des liaisons covalentes sont créées entre le polymère et les charges. Une analyse de la profondeur rayure en fonction de la force appliquée a été réalisée (Figure 108).

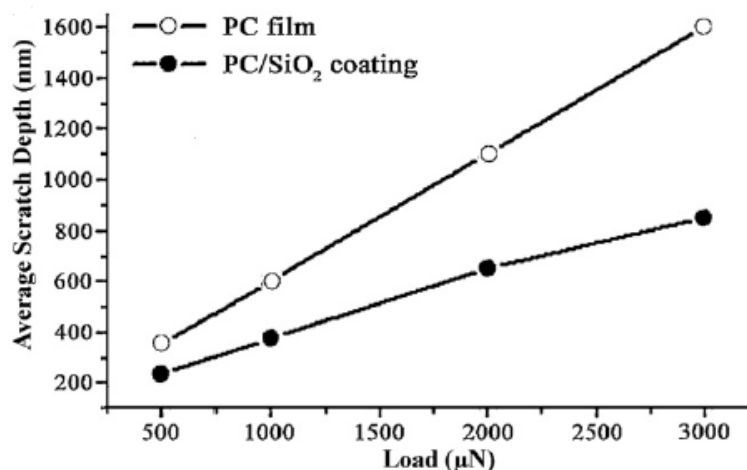


Figure 108 : Profondeur de rayure en fonction de la charge appliquée à la surface d'un PC modifié (●) ou non(○) par un revêtement hybride PC/SiO₂.

La profondeur de rayure est moins importante lorsque le PC est préalablement modifié avec un revêtement PC-SiO₂ plutôt qu'un simple film de PC, et cela quelle que soit son épaisseur. De plus, ce revêtement induit une augmentation de la dureté, du module élastique ainsi que de la capacité de recouvrement de la rayure.

L'ensemble de ces résultats obtenus sur le PC montrent que la méthode utilisée pour disperser les charges au sein de la matrice polymère a une importance cruciale sur l'amélioration des propriétés. La difficulté identifiée ici réside à conserver la transparence du PC tout en améliorant sa résistance à la rayure. En effet, l'insertion de nanocharges non fonctionnalisées dans les matrices PC est limitée en raison de la perte des propriétés optiques. Une des solutions consiste à réaliser des dépôts en fine couche d'un matériau hybride en surface. De plus, si aucune liaison forte n'existe entre les charges et la matrice hôte, une dégradation des propriétés mécanique, thermique ou optique du matériau, à de faible pourcentage de nanocharges ajoutées est observée, et ce quelle que soit leur nature. A l'inverse une nette amélioration des propriétés est obtenue lors de la formation d'hybride de classe II, comme cela a également été observé avec le PMMA.

Ainsi, cette courte étude bibliographique montre qu'il est possible de renforcer la résistance à la rayure d'un matériau polymère en y introduisant des nanoparticules. Pour cela, il est nécessaire de fonctionnaliser les nanoparticules afin de les disperser correctement et de créer des liaisons fortes avec la matrice hôte.

Dans le cadre de ce travail, une première étude a donc été réalisée sur le PMMA comme matrice organique. Parmi le grand nombre de charges couramment utilisées pour renforcer une matrice polymère, des nanoparticules de silice ont été retenues. En effet, elles

sont disponibles commercialement dans une large gamme de tailles pour un prix généralement faible. Dans un premier temps, elles ont été fonctionnalisées avec des fonctions polymérisables afin de créer des liaisons covalentes avec le réseau de PMMA. Ces nanoparticules joueront ainsi également le rôle de réticulant du PMMA. Ensuite la synthèse de RIPs PCR39®/PMMA hybrides sera réalisée. Au vu des difficultés rencontrées dans la littérature pour réaliser la dispersion de charges dans une matrice de PC, le réseau de PCR39® sera enchevêtré dans un réseau de PMMA contenant la silice pour espérer obtenir un RIP composite homogène. Les propriétés mécaniques, thermiques et de surface de ces matériaux seront ensuite étudiées.

II-Choix et fonctionnalisation de nanoparticules de SiO₂

Nous avons choisi de partir d'une solution commerciale de nanoparticules de silice d'une taille moyenne de 4 nm stabilisées en milieu aqueux. La fonctionnalisation de ces nanoparticules de silice a été réalisée par un procédé sol-gel en utilisant un organosilane, le 3-(méthacryloxy)propyl-triméthoxysilane (MPTS) (Figure 109). Les nanoparticules devraient ainsi être recouvertes de fonctions méthacrylate qui devraient permettre ensuite leur dispersion dans le méthacrylate de méthyle (MMA).

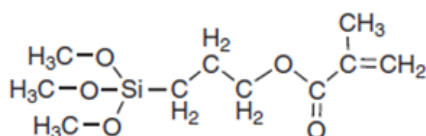


Figure 109 : Structure du 3-(méthacryloxy)propyl-triméthoxysilane (MPTS)

II-2._Caractérisations des nanoparticules commerciales

La solution de nanoparticules de silice utilisée contient 15% en masse de silice stabilisée dans l'eau par des ions ammonium. Le pH de la solution est de 10. La taille des nanoparticules a été vérifiée par analyse en Diffusion Statique de la Lumière (SLS) (Figure 110). L'analyse indique un diamètre de nanoparticule d'environ $4,1 \pm 1,3$ nm, ce qui est en accord avec les indications commerciales (4 nm).

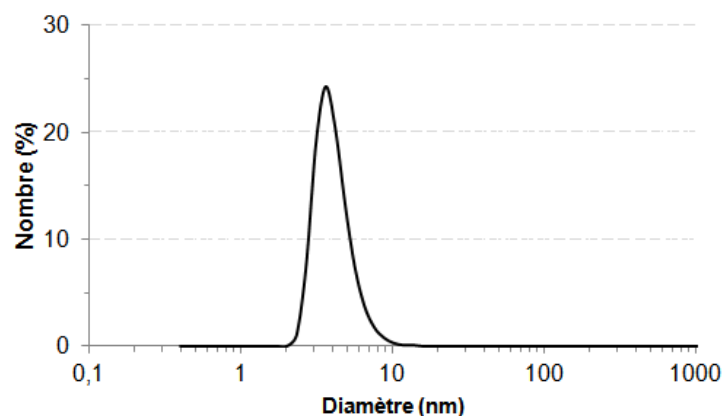


Figure 110 : Spectre DLS présentant la taille des nanoparticules de silice commerciales

Pour fonctionnaliser ces nanoparticules, il est important de déterminer au préalable le rapport R entre le nombre de mole d'alcoxysilane à introduire par rapport au nombre de nanoparticules puisque l'étape de condensation se fait entre les fonctions hydroxyle en surface des nanoparticules et celles de l'alcoxysilane hydrolysé. Ainsi, le taux de $-OH$ par nm^2 sur les nanoparticules de SiO_2 a été déterminé, par analyse thermogravimétrique (TGA). En effet, au-delà de $120\text{ }^{\circ}C$ les fonctions hydroxy en surface sont dégradées²⁸. Il est donc possible de quantifier leur nombre par mesure de la perte de masse entre 120 et $750\text{ }^{\circ}C$. Cette mesure est réalisée sur de la silice qui a été préalablement séchée à $90\text{ }^{\circ}C$ pendant 2h afin d'éliminer la majeure partie de l'eau (Figure 111).

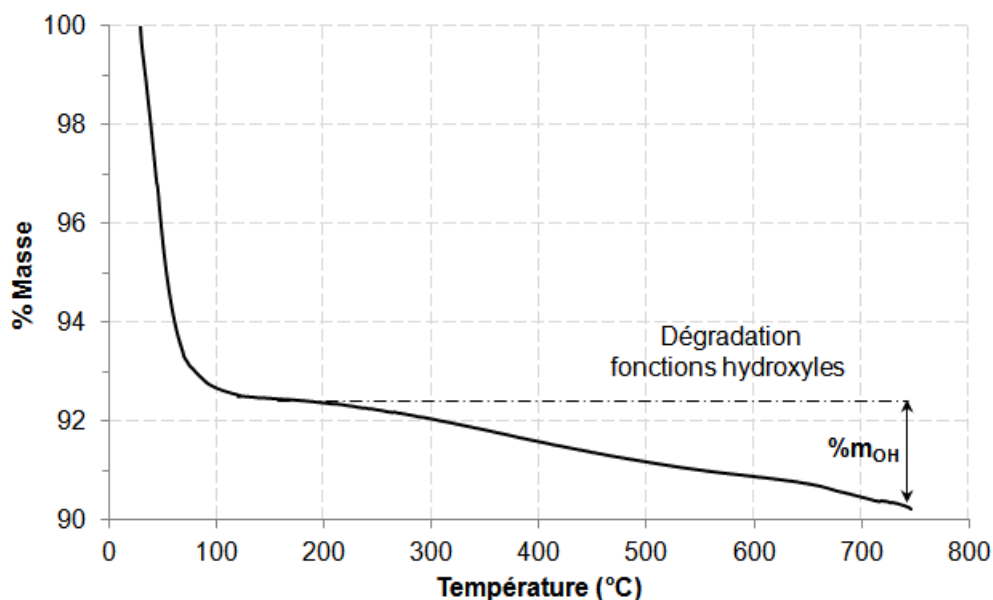


Figure 111 : Analyse thermogravimétrique de nanoparticules de SiO_2 préalablement séchées

Connaissant la masse initiale de silice m_{SiO_2} , la masse de fonction -OH m_{OH} et la surface spécifique des nanoparticules de silice, calculée au préalable ($S_{\text{spé}} = 681 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), il est possible de déterminer la densité surfacique des fonctions OH (nombre de OH.nm²) :

$$N = \frac{2 \times \frac{m_{\text{OH}}}{M_{\text{OH}}} \times N_A}{S_{\text{spé}} \times m_{\text{SiO}_2}}$$

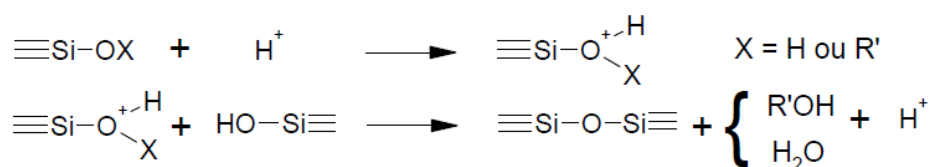
avec N_A le nombre d'Avogadro.

La densité surfacique des fonctions OH est donc de 2,4 OH.nm⁻². Cette valeur est cohérente avec celles généralement rapportées dans la littérature et qui sont comprises entre 2 et 5 OH.nm⁻² ^{28, 29, 30, 31}. Sachant que la surface d'une nanoparticule de 2 nm de rayon est d'environ 50 nm², le nombre de sites -OH en surface de chaque nanoparticule serait donc d'environ 120.

II-3. Influence du pH sur la fonctionnalisation

L'hydrolyse des fonctions méthoxy et la condensation lors de la fonctionnalisation par procédé sol-gel peuvent être catalysées par un milieu acide ou basique, selon différents mécanismes (Figure 112).

Condensation en milieu acide



Condensation en milieu basique

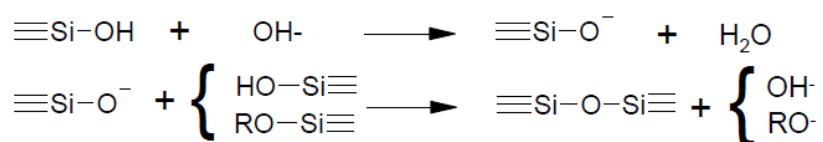


Figure 112 : Schéma réactionnel des étapes de condensation d'alcoxysilane en milieu acide et basique

Le milieu acide favorise le départ du groupement partant tandis que le milieu basique accélère l'étape de condensation. Outre le pH, le solvant est également un paramètre important dans le contrôle du procédé sol-gel. En effet, les précurseurs doivent être solubles dans le milieu réactionnel, or les alcoxydes de silicium réagissent généralement lentement avec l'eau du fait de leur faible solubilité en milieu aqueux et de l'électronégativité élevée de l'atome silicium. De plus il a été montré qu'une quantité d'eau réduite et une forte dilution

avec un alcool permettait d'obtenir préférentiellement des oligomères plutôt qu'une forte condensation des alcoxyasilanes entre eux, entraînant la formation de SiO_2 ³². Enfin Coltrain et al³³ ont montré que le taux de condensation des alcoxydes de silicium était minimum à un pH de 2. En effet la vitesse de polymérisation est très lente à pH 2 alors que la réaction de polymérisation est accélérée en milieu acide (pH < 2) ou plus basique (pH > 3-4). Pour la suite, la fonctionnalisation des nanoparticules de silice sera donc réalisée en milieu alcoolique, dilué, à un pH acide et neutre.

Ainsi l'effet du pH de la solution sur la fonctionnalisation des nanoparticules par le MPTS a été étudié.

II-3.1. Milieu alcoolique acide

La synthèse en milieu acide a été réalisée en mélangeant, 1 g de nanoparticules de silice (en solution aqueuse à 15 wt% de silice), 0,240 μL de MPTS et 20 mL de méthanol. Le pH de la solution a ensuite été ajusté à 1-2 avec une solution d'acide sulfurique à 0,1 M. Le rapport molaire entre MPTS et les nanoparticules de SiO_2 (NpSiO_2) est fixé à 50. La solution a ensuite été mise à reflux à 65 °C pendant 15h. Le produit obtenu est un gel de couleur légèrement rose.

Le taux de greffage du MPTS sur les nanoparticules de SiO_2 (noté D) a été déterminé par analyse thermogravimétrique, après séchage de la précédente solution au four pendant 1h à 90 °C (Figure 113), avec l'équation suivante³⁴ :

$$D = \frac{\left(\frac{W_{\Delta T}}{100 - W_{\Delta T}} \right) \times 100 - W_{\text{silice}}}{M \times S_{\text{spe}} \times 100} \times 10^6$$

où $W_{\Delta T}$ est la perte de masse mesurée en TGA et M la masse molaire de la molécule greffée. S_{spe} et W_{silice} correspondent, respectivement, à la surface spécifique et à la perte de masse de la silice déterminée avant greffage. Ces valeurs sont ensuite comparées à la quantité initiale d'organosilane introduite afin de calculer le taux de greffage.

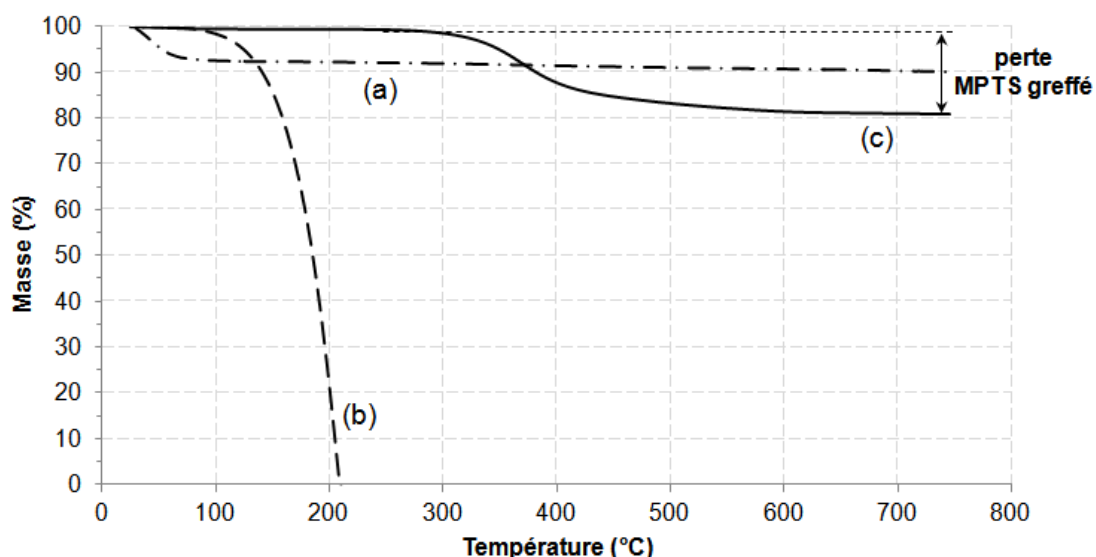


Figure 113 : Comparaison des thermogrammes TGA des (a) SiO_2 (b) MPTS et (c) SiO_2 -MPTS

Une perte d'environ 10 wt% est observée sur la silice. Elle correspond à l'eau résiduelle n'ayant pas été totalement éliminée lors de l'étape de séchage. Le MPTS commence à s'évaporer à partir de 120 °C et à environ 200 °C, tout le MPTS est évaporé ($T_{\text{éb}} = 190$ °C). Greffé sur les particules de silice, la température de dégradation à 5% se situe à 350 °C.

A partir de la perte de masse de MPTS mesurée à 750 °C et en connaissant la masse totale de silice, il est possible de remonter au taux de greffage en utilisant la méthode décrite par Bartholome et al³⁴ (Figure 113). Ainsi un rapport entre MPTS et NpSiO_2 de 40 est trouvé (rapport initial de 50). Le taux de greffage est donc de 80%.

En plus de la fonctionnalisation des nanoparticules, il est également important de vérifier que les fonctions méthacrylate sont toujours présentes. Dans ce but, des analyses par spectroscopie Infrarouge, en ATR, ont également été réalisées sur les nanoparticules séchées pendant 1h à 90 °C.

L'hydrolyse du MPTS a été suivie par la disparition de la bande caractéristique de la fonction méthoxy à 2841 cm^{-1} (Figure 114). Parallèlement, nous avons vérifié que les fonctions méthacrylate n'ont pas réagi lors de l'étape de greffage à 65 °C. Pour cela, les rapports des surfaces des bandes d'absorption caractéristiques du C=O à 1717 cm^{-1} et du C=C-H à 1637 cm^{-1} ont été calculés avant (MPTS seul) et après modification.

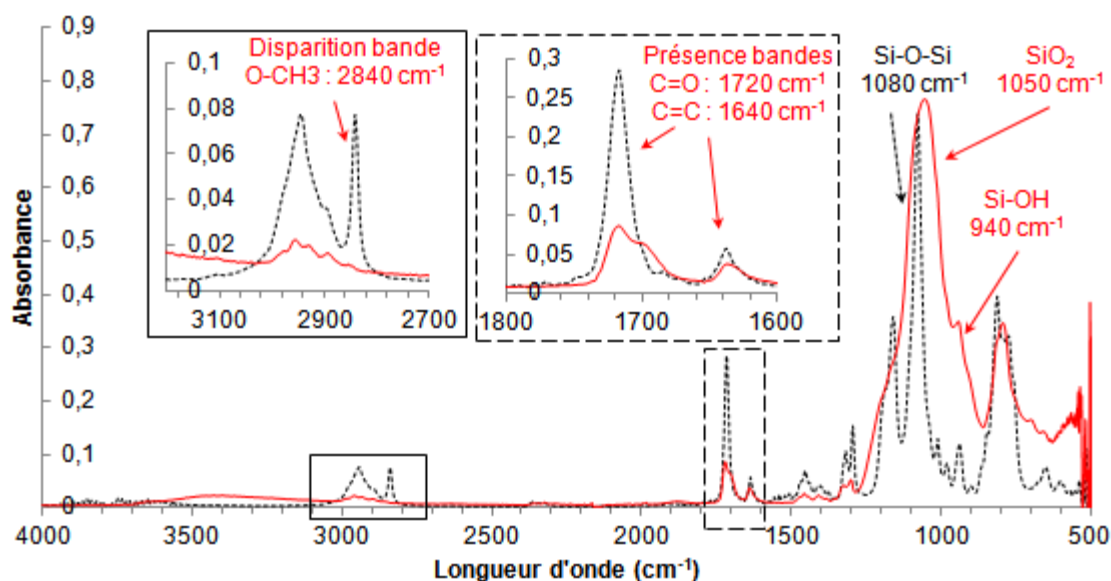


Figure 114 : Spectre IR (trait plein) des nanoparticules de silice fonctionnalisées en milieu acide et (pointillé) du MPTS seul

La bande d'absorption caractéristique des fonctions méthoxy (2841 cm^{-1}) disparaît après la modification ce qui indique que l'étape d'hydrolyse s'est faite correctement. De plus, les bandes caractéristiques des fonctions C=O et C=C du MPTS, sont présents, indiquant la présence des fonctions méthacrylate sur la silice. Enfin, le rapport des intégrations des fonctions C=O et C=C du MPTS reste identique après fonctionnalisation. Les fonctions méthacrylate n'ont donc pas réagi lors de la fonctionnalisation.

Après leur caractérisation, les nanoparticules sont ensuite dispersées dans du MMA. Une solution de MMA contenant 1 wt% de nanoparticules fonctionnalisées (MMA-SiO₂-MPTS) a été analysée en DLS (Figure 115).

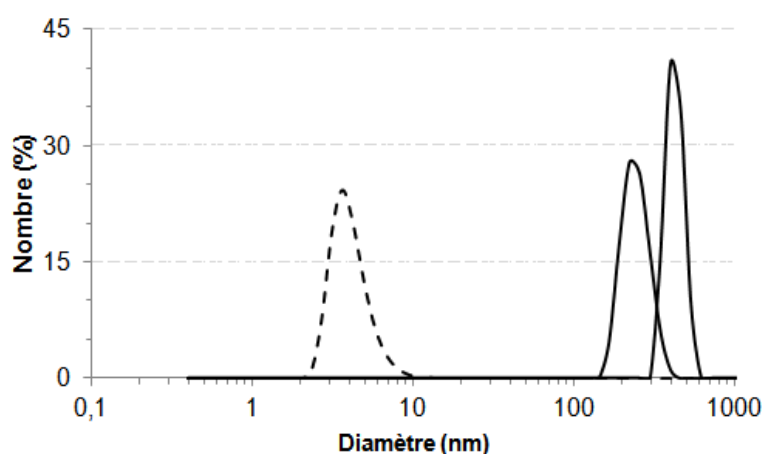


Figure 115 : Spectres DLS de solutions MMA-SiO₂-MPTS préparée à partir de deux modifications différentes (trait continu) et des nanoparticules de silice avant fonctionnalisation (tirets)

L'analyse DLS sur une modification répétée à deux reprises, donne un diamètre des nanoparticules modifiées compris entre 200 et 500 nm. Ces valeurs sont très élevées par rapport à celle des nanoparticules de silice non fonctionnalisées (4 nm). Il semble donc que malgré leur fonctionnalisation par le MPTS en surface, il y ait aggrégation des nanoparticules de silice dans le MMA.

Par la suite, les nanoparticules de silice ont été modifiées en introduisant différentes proportions de MPTS tout en conservant les conditions de synthèse en milieu acide. L'ensemble des résultats est rapporté dans le Tableau 12 :

Tableau 12 : Influence du rapport MPTS/NpSiO₂ introduit sur les nanoparticules fonctionnalisées en milieu acide (pH=1-2)

MPTS/NpSiO₂ (molaire)	Diamètre d (nm) mesuré par DLS	Taux de greffage (%)	Résultats (après séchage)
50	200-500	80	Poudre blanche
100	270 ± 70	70	Gel Rose-bleuté
380	150 ± 26	30	Poudre rose - pâteuse

Les résultats de ces différentes synthèses indiquent que la dispersion des nanoparticules fonctionnalisées se fait difficilement lorsque la fonctionnalisation est réalisée en milieu acide. En effet, au mieux agrégats de 150 nm sont détectés au lieu de 5 à 10 nm attendus.

II-3.2.Fonctionnalisation en milieu alcoolique neutre

La modification des nanoparticules a donc ensuite été réalisée en milieu alcoolique neutre à pH 7-8. Dans un premier temps, l'influence du rapport R entre la quantité de MPTS introduite et le nombre de particules de silice, sur la dispersion dans le MMA des nanoparticules ainsi modifiées, a été étudiée. Théoriquement, si tous les sites –OH des nanoparticules sont modifiés, une « coquille » de fonctions méthacrylate se forme autour des nanoparticules et favorise donc leur dispersion.

II-3.2.1. Influence du rapport MPTS/nanoparticule de SiO₂

Quatre rapports R (50, 75, 100 et 150) ont été étudiés. Dans un premier temps, le déroulement de la synthèse a été suivi par l'aspect visuel du mélange. En effet au cours de la synthèse, la solution s'opacifie. La synthèse a été réalisée en mélangeant, 1 g de nanoparticules de silice (6,67 g en solution), le MPTS (de 115 à 673 µL) ainsi que 20 mL de méthanol afin d'homogénéiser le mélange. Le tout est laissé sous agitation à reflux à 65 °C pendant 15h. Après évaporation du méthanol, une solution blanche visqueuse/épaisse est récupérée.

Afin de vérifier le taux de greffage, les produits de synthèse, obtenus avec différents rapports R entre le MPTS et les nanoparticules de silice, ont été séchés à 90 °C pendant 1h. Le solvant résiduel ainsi que le MPTS n'ayant pas réagi sont ainsi en grande partie éliminés (98% d'après l'analyse TGA). Le produit est ensuite analysé en TGA afin de déterminer le taux de greffage (Figure 116).

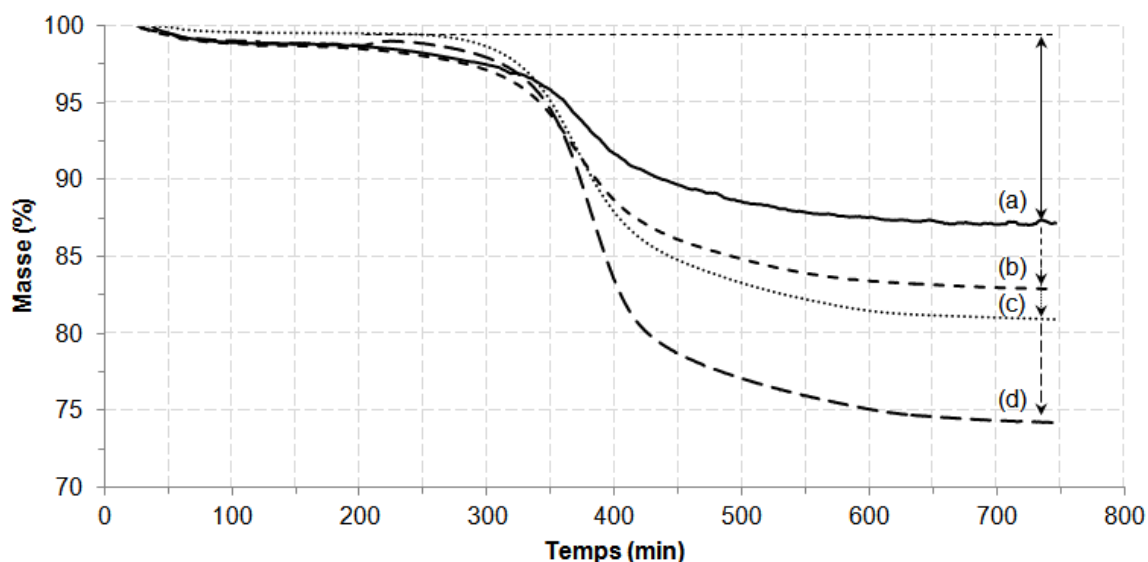


Figure 116 : Analyse thermogravimétrique des différentes nanoparticules SiO₂-MPTS modifiées avec R = (a) 50, (b) 75, (c) 100 et (d) 150

Plus la quantité de MPTS augmente, plus la perte de masse à partir de 320 °C augmente. Ces résultats sont en accord avec le fait que le MPTS soit bien greffé en surface. De plus, la perte de masse relative au MPTS augmente de 11 à 25%, ce qui indique également que la quantité de MPTS greffée semble être plus importante. Le Tableau 13 résume les taux de greffages obtenus pour les différentes valeurs de R introduites.

Tableau 13 : Taux de greffage du MPTS sur les nanoparticules en fonction du rapport R

Rapport initial R	50	75	100	150
Taux de greffage (%)	92	91	83	79
Taux de greffage théorique*	100	100	100	80

* Calculé en considérant une densité de 120 OH/nanoparticule

Ainsi, plus le rapport R est élevé, plus le taux de greffage diminue passant de 92 à 79%. En revanche, en considérant le taux de greffage théorique, la valeur expérimentale est inférieure à ce qui devrait être obtenu. Cela peut s'expliquer par l'encombrement stérique lors du greffage du MPTS en surface, empêchant ainsi l'accès aux sites -OH libres en surface

des nanoparticules. De plus le MPTS peut éventuellement réagir sur lui-même et former un oligomère greffé en surface gênant d'autant plus l'accès aux sites -OH libres.

Pour confirmer que le MPTS détecté est bien greffé à la surface des nanoparticules et non polymérisé dans la solution, deux autres synthèses sont réalisées. La première consiste à polymériser par voie radicalaire, le MPTS via ses fonctions méthacrylate (PMPTS). La seconde synthèse se fait par procédé sol-gel, avec la condensation des fonctions silanol, après hydrolyse du MPTS (PolyMPTS). Les thermogrammes des matériaux obtenus sont alors analysés afin d'observer les différentes pertes de masse (Figure 117).

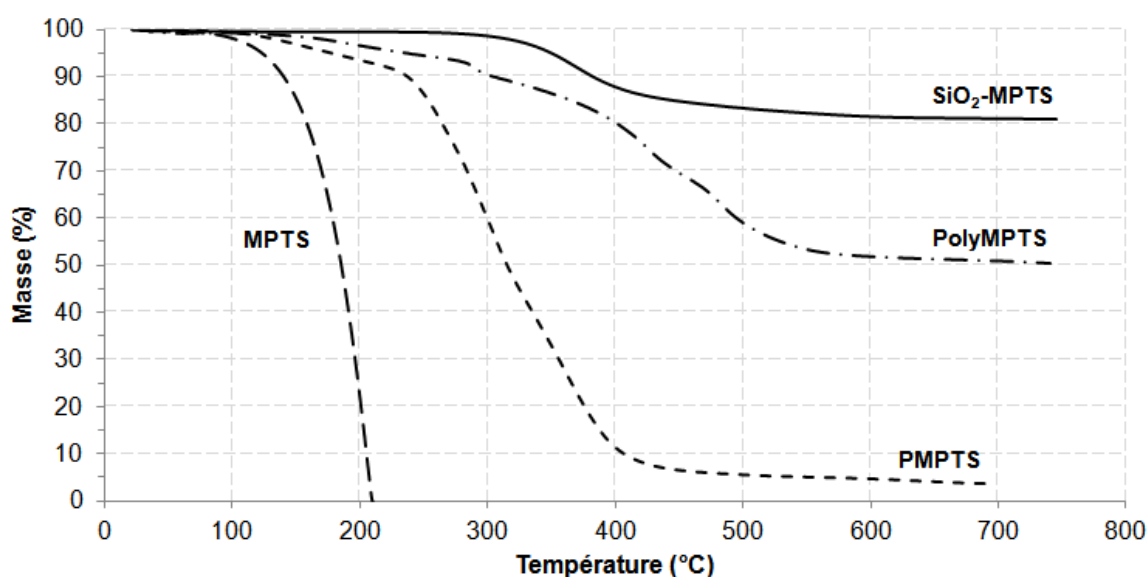


Figure 117 : Comparaison des thermogrammes du (—) MPTS, (---) PMPTS, (- · -) PolyMPTS et (—) des nanoparticules de SiO₂ modifiée avec le MPTS

Les thermogrammes sont très différents. Alors que le MPTS greffé en surface des nanoparticules de SiO₂ reste stable jusqu'à 350 °C, une première dégradation avec une température Td_{5%} à 230 °C est détectée sur le PolyMPTS. Le PMPTS obtenu par polymérisation radicalaire montre lui une Td_{5%} de 175 °C. Ainsi, le comportement thermique des polymères à base de MPTS est très différent selon qu'ils sont polymérisés en présence de nanoparticules ou non et selon que les fonctions méthacrylate soient polymérisées ou non. Ainsi, lors de la fonctionnalisation des nanoparticules de silice par le MPTS, ce dernier doit se condenser préférentiellement à la surface des nanoparticules plutôt que sur lui-même.

Comme précédemment, les nanoparticules modifiées avec différents rapports R ont été analysées par spectroscopie infrarouge (Figure 118). Cette analyse est précédée d'une étape de séchage afin d'éliminer l'eau et le MPTS encore présents.

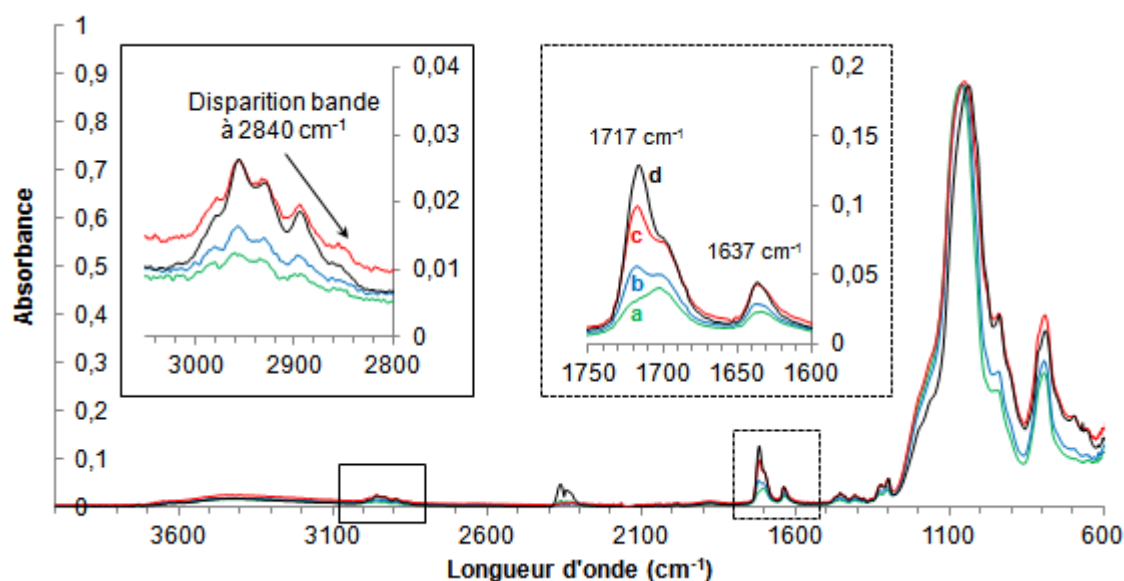


Figure 118 : Comparaison des spectres Infrarouge des NpSiO_2 fonctionnalisées avec le MPTS avec différents rapports R : (a) 50, (b) 75, (c) 100 et (d) 150

L'analyse des spectres montre que, quel que soit le rapport R, la bande d'absorption caractéristique des fonctions méthoxy du MPTS à 2840 cm^{-1} a disparu. L'hydrolyse de ces fonctions est donc complète. De plus, les différents spectres normalisés sur la bande caractéristique des liaisons Si-O-Si vers 1100 cm^{-1} , montrent que l'intensité des bandes caractéristiques des liaisons C=O (1717 cm^{-1}) et C=C (1637 cm^{-1}) de la fonction méthacrylate du MPTS augmente avec l'augmentation de la quantité de MPTS initiale. De plus, le rapport des aires de ces bandes lorsque le rapport R augmente reste constant à environ 0,2. Cette valeur est proche de celle de 0,17 obtenue avec le MPTS. L'ensemble de ces résultats sont donc en accord avec ceux de l'analyse thermogravimétrique.

Afin de déterminer si la modification des nanoparticules permet ensuite leur dispersion dans le méthacrylate de méthyle, des solutions de MMA contenant 1% en masse de nanoparticules ont donc été analysées en diffusion statique de la lumière (Figure 119). Les nanoparticules non fonctionnalisées ne sont pas stables dans le MMA et une sédimentation, due sans doute à la coalescence des nanoparticules, est systématiquement observée. Par contre les solutions réalisées avec les nanoparticules fonctionnalisées sont toutes transparentes et homogènes.

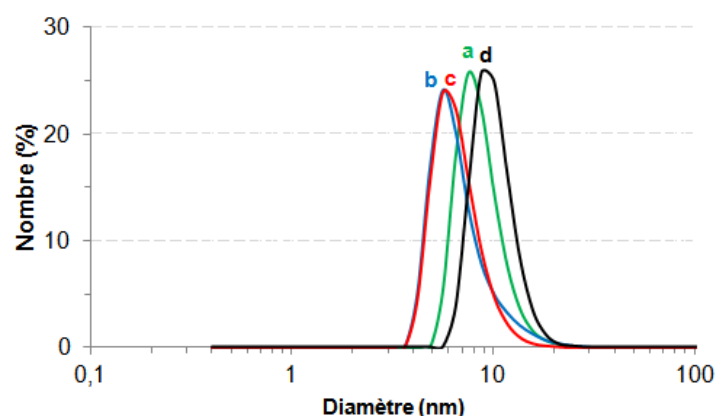


Figure 119 : Spectres de distribution en nombre enregistrés sur des solutions de MMA contenant 1% en masse de SiO₂-MPTS modifiées avec des rapports (a) 50, (b) 75, (c) 100 et (d) 150

Les spectres de distribution en nombre sont quasi équivalents pour tous les rapports R. Les diamètres des nanoparticules sont compris entre 7 et 10 nm. La taille initiale des nanoparticules étant d'environ 4 nm, cette augmentation correspondrait à la formation en surface d'une « coquille » de MPTS 1,5 à 3 nm d'épaisseur. Or, la longueur de la molécule de MPTS peut être estimée à environ 1,1 nm ce qui est cohérent avec une fonctionnalisation homogène autour de la nanoparticule. Ces résultats sont en accord avec une précédente étude rapportant la fonctionnalisation de nanoparticules de silice par différents trialkoxysilane³⁵. Un arrangement de type échelle avec 6 ou 8 motifs alcoxysilane se formerait alors en surface. Néanmoins, alors que l'analyse des spectres de distribution en nombre ne permet pas de déterminer si d'autres populations sont également présentes en faible proportion, les spectres de distribution en intensité (Figure 120-A) mettent en évidence la présence de différentes populations, selon les rapports R introduits.

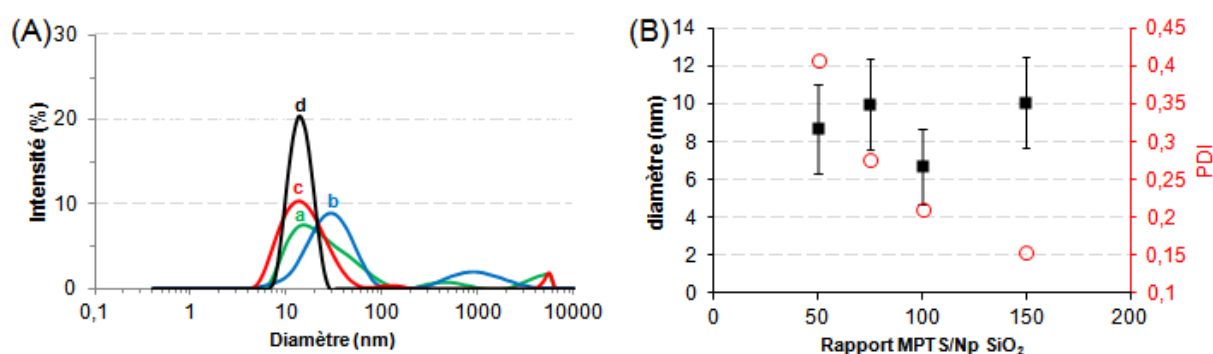


Figure 120 : (A) Spectre DLS de distribution en intensité des tailles de nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisées avec différents rapports R : (a) 50, (b) 75, (c) 100 et (d) 150 ; (B) (○) Polydispersité et (■) diamètre des nanoparticules en fonction du rapport R

Plus le rapport R augmente, plus la dispersité des nanoparticules est faible (affinement des pics). Cela pourrait correspondre au fait que plus le nombre de fonctions

méthacrylate en surface des nanoparticules de SiO_2 est grand, meilleure est leur dispersion dans le méthacrylate de méthyle. Cette dernière observation est traduite par l'évolution de l'indice de polydispersité (PDI) en fonction du rapport R (Figure 120-B).

L'indice de polydispersité diminue de 0,41 à 0,15 lorsque le rapport R augmente de 50 à 150. Cela rejoint donc les précédentes conclusions obtenues sur l'influence du taux de MPTS présent en surface des nanoparticules de SiO_2 . Augmenter le rapport MPTS/Np SiO_2 lors de la modification des nanoparticules, permet ensuite une meilleure dispersion de ces dernières dans le MMA. Ainsi pour la suite de l'étude, il a été choisi de travailler avec une valeur intermédiaire en fixant le rapport R à 100.

II-3.2.2. Stabilité des nanoparticules de SiO_2 fonctionnalisées dans le MMA

Les nanoparticules de SiO_2 fonctionnalisées avec le MPTS devront, par la suite, jouer le rôle de réticulant du PMMA. Ainsi, il est important de vérifier que leur dispersion reste stable suffisamment longtemps dans le MMA pour permettre la synthèse et *in fine* une réticulation homogène du réseau de PMMA. Cette stabilité a été vérifiée en DLS (Figure 121). Le temps de l'étude a été choisi équivalent à celui d'une synthèse d'un réseau de PMMA (cf. Chapitre 1 § IV-1), soit environ 3h.

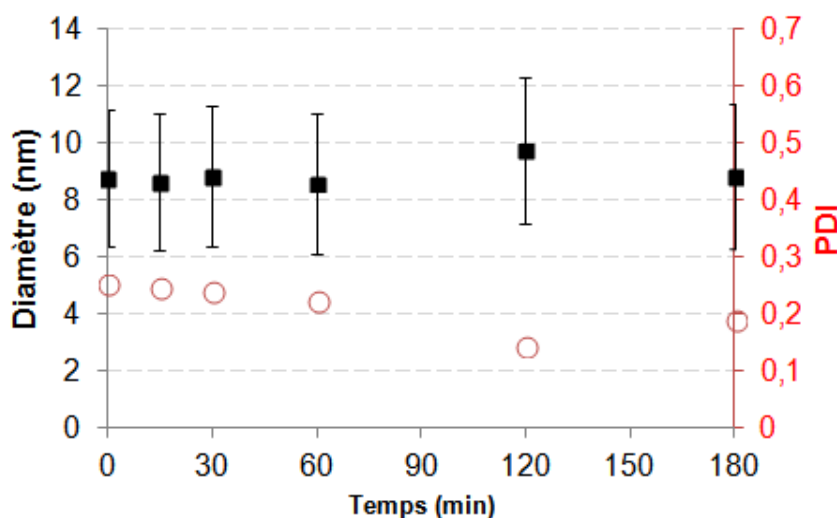


Figure 121 : (■) Diamètre des nanoparticules fonctionnalisées et (○) polydispersité en fonction du temps dans le MMA – Mesure par DLS

Les tailles et la dispersité des nanoparticules restent stables durant au moins 3 heures à 25 °C bien que le milieu reste liquide. Ainsi, l'aggrégation des nanoparticules ne devrait pas apparaître lors de la polymérisation du MMA, la viscosité du milieu augmentant avec la conversion du MMA. De plus, dans le matériau, les nanoparticules devraient être immobilisées dans le réseau de PMMA suite à la réaction des fonctions méthacrylate en surface au cours de la polymérisation.

Ainsi, pour la suite de ces travaux, la fonctionnalisation des nanoparticules de silice par le MPTS a été réalisée en milieu alcoolique neutre avec un rapport entre MPTS et NpSiO_2 fixé à 100. Les nanoparticules ainsi fonctionnalisées, sont dispersées de manière stable au moins 3 h dans le MMA. Il devrait donc être possible de synthétiser le réseau PMMA contenant les nanoparticules de silices fonctionnalisées et d'en étudier les propriétés, ce qui a été fait par la suite.

III-Synthèse et caractérisation des matériaux PMMA-SiO₂-MPTS

III-1. Synthèse des réseaux PMMA-SiO₂-MPTS

Différentes solutions de MMA contenant une proportion variable de nanoparticules de silice modifiées ont été réalisées. Pour cela du MMA est ajouté progressivement à la solution de nanoparticules après synthèse. Le mélange est homogène, incolore jusqu'à un rapport massique 60/40 entre la solution de nanoparticules fonctionnalisées et le MMA. L'introduction de MMA supplémentaire déstabilise cette solution jusqu'à obtenir deux phases distinctes pour un rapport massique d'environ 80/20. Les nanoparticules de silice fonctionnalisées passent alors de la phase aqueuse à la phase organique, la phase riche en MMA contenant alors les nanoparticules fonctionnalisées. Pour augmenter cette proportion de nanoparticules fonctionnalisées dans le MMA, la solution est concentrée à l'évaporateur rotatif. Tout comme pour la synthèse du réseau de PMMA réticulé par l'EGDM (cf. Chapitre 1 § IV-1), 0,5% en masse de PCDH est ajouté pour amorcer la polymérisation. Le programme thermique reste lui aussi identique, soit 3h30 à 35 °C puis 1h à 80 °C. Les matériaux rigides et transparents sont alors obtenus.

Afin de vérifier que les nanoparticules participent effectivement à la polymérisation, les matériaux PMMA ont été extraits au dichlorométhane pendant 72h afin de confirmer leur réticulation (Figure 122).

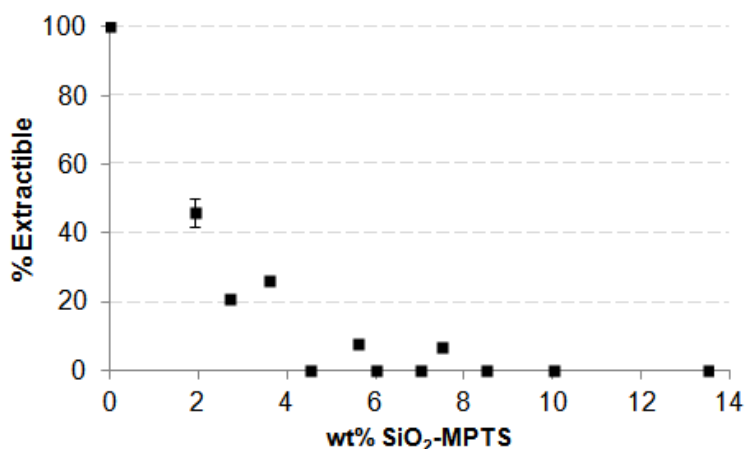


Figure 122 : Taux d'extractibles contenus dans les réseaux de PMMA en fonction de la proportion massique de nanoparticules fonctionnalisées introduites

La mesure des taux d'extractibles montre que lorsque moins de 4% en masse de nanoparticules sont introduites, le matériau contient entre 20 et 45% de fraction soluble, témoignant qu'une importante fraction du matériau n'est pas réticulée. Par contre, lorsque le pourcentage de nanoparticules est supérieur à 4%, la réticulation du matériau est correcte puisque le pourcentage de fraction soluble devient quasi nul. Par la suite, seuls les matériaux PMMA-SiO₂ correctement réticulés, c'est à dire contenant plus de 4.5% de nanoparticule, seront caractérisés.

Préalablement, l'homogénéité de répartition des nanoparticules dans le matériau a été vérifiée sur un matériau synthétisé à partir d'une solution de MMA contenant 6 wt% de nanoparticules. Pour cela, une analyse TGA a été effectuée en 3 points du matériau séparés verticalement d'environ 2 cm (haut, centre et bas de l'échantillon), le moule étant placé verticalement dans le four lors des synthèses. Les résidus à 600 °C représentent 6,4, 6,0, et 5,7% en masse de nanoparticules de SiO₂ pour les prélèvements réalisés respectivement en bas, au milieu et en haut de l'échantillon. Un léger gradient de composition est donc observé dans le matériau avec une différence de quantité de nanoparticules d'environ 10% entre le haut et le bas de l'échantillon. Ainsi, une légère sédimentation des nanoparticules doit avoir lieu au cours de la synthèse.

Des réseaux de PMMA contenant entre 4,5 et 13,5% en masse de nanoparticules ont été synthétisés. Ils sont tous transparents (Figure 123).

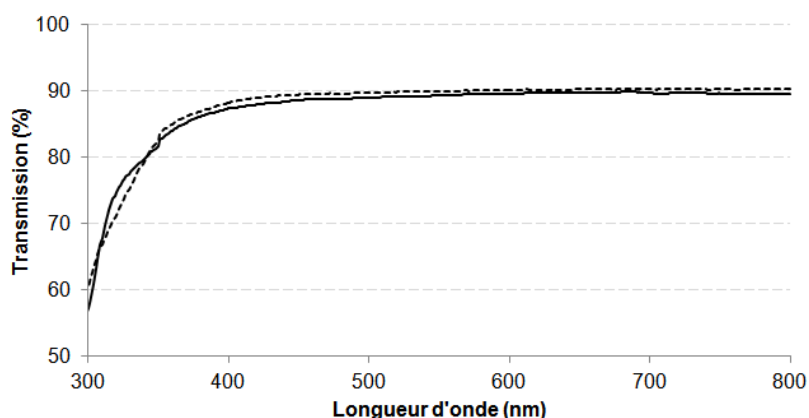


Figure 123 : Spectre UV-Visible en transmission d'un PMMA contenant (---) 4,5wt% et (—) 13,5wt% de nanoparticules de silice modifiée

En effet, lorsque la quantité de nanoparticules augmente de 4,5 à 13,5%, le pourcentage de transmission dans le visible reste inchangé et constant à 90% environ. Les matériaux synthétisés sont donc bien transparents bien que ces valeurs soient légèrement inférieures à celles obtenues sur le PMMA ou les RIPs PCR39®/PMMA sans nanoparticules (T = 95%).

Finalement, en plus de permettre de déterminer la proportion exacte de nanoparticules qu'ils contiennent, les analyses TGA des matériaux ont permis d'évaluer leur stabilité thermique. L'introduction de 4,5 à 13,5% en masse de nanoparticules fonctionnalisées induit l'augmentation de la température de dégradation à 5% de perte de masse ($T_{d5\%}$) de 275 à 292 °C. Ces résultats sont en accord avec de précédentes études^{12,16,17} rapportant une température de dégradation supérieure lorsque des charges inorganiques sont insérées dans la matrice polymère.

III-2. Caractérisation Mécanique

Les nanoparticules de silice fonctionnalisées servant de réticulant au PMMA, la variation de leur proportion dans les réseaux PMMA devrait affecter les températures de relaxation mécanique T_α , l'amplitude des pics de $\tan\delta$ (Figure 124) ainsi que les valeurs de module de conservation, ce que nous avons vérifié.

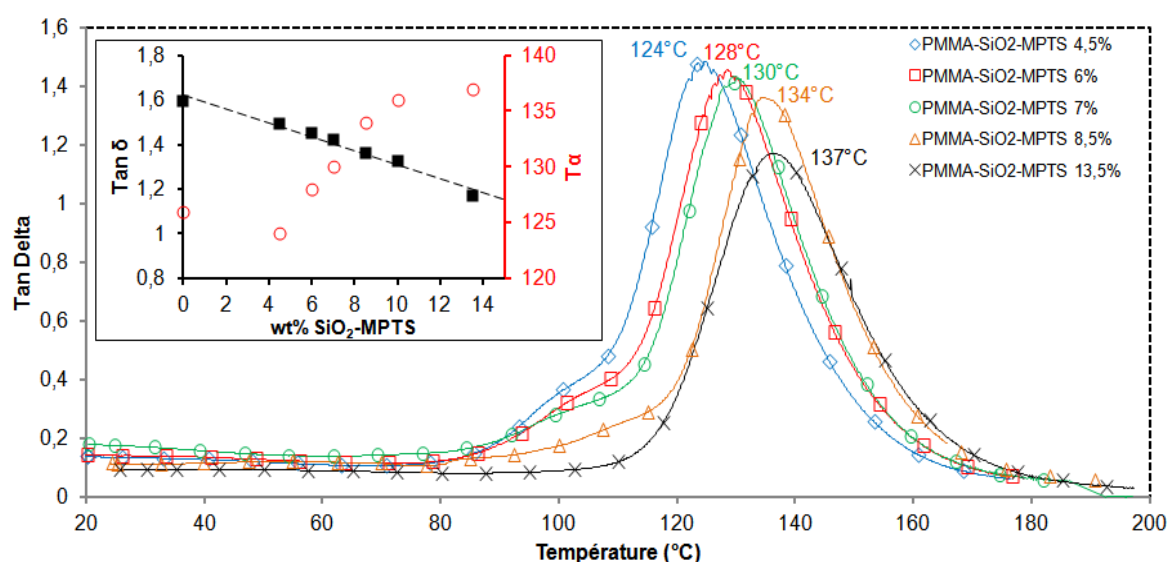


Figure 124 : Courbes de $\tan \delta$ en fonction de la température des réseaux de PMMA contenant (\diamond) 4,5% ; (\square) 6% ; (\circ) 7% ; (\triangle) 8,5% et (\times) 13,5% de nanoparticules $\text{SiO}_2\text{-MPTS}$ – Encart : (\blacksquare) $\tan \delta$ et (\circ) T_α en fonction de la proportion de $\text{SiO}_2\text{-MPTS}$

La température de relaxation mécanique T_α des réseaux PMMA augmente de 124 à 137 °C lorsque la proportion de nanoparticules de silice passe de 4,5 à 13,5% en masse. Simultanément, l'intensité maximale du pic de $\tan \delta$ diminue d'environ 1,5 à 1,2 (Encart Figure 124). Ces résultats traduisent l'augmentation de la densité de réticulation du PMMA avec l'augmentation de la proportion de nanoparticules fonctionnalisées introduite. La largeur du pic de $\tan \delta$ permet également de tirer des informations quant à l'homogénéité de la réticulation. En effet, plus la quantité de nanoparticules augmente, plus les pics de $\tan \delta$ s'affinent, traduisant une réticulation plus homogène, notamment du fait de la disparition de l'épaulement présent au pied du pic (Figure 124) au-delà de 8,5% en masse de nanoparticules.

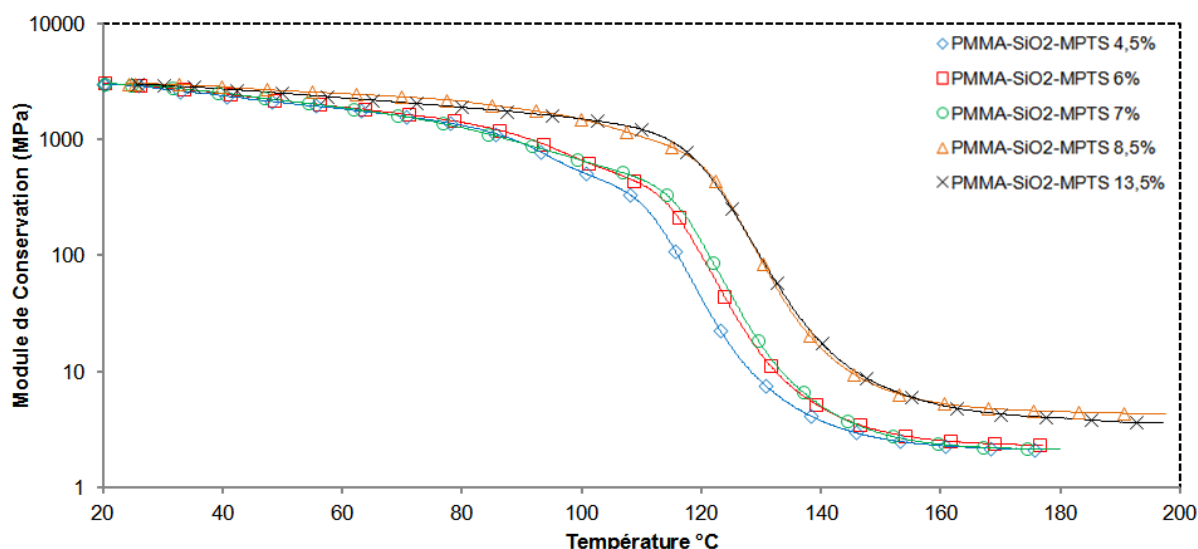


Figure 125 : Module de conservation E' en fonction de la température des réseaux de PMMA contenant (\diamond) 4,5% ; (\square) 6% ; (\circ) 7% ; (\triangle) 8,5% et (\times) 13,5% de nanoparticules de SiO_2 -MPTS

Les modules de conservation au plateau caoutchoutique (au-delà de 150 °C) augmentent de 3 à 5 MPa (Figure 125), traduisant le comportement de matériaux de plus en plus réticulés. Ces résultats sont donc en accord avec le déplacement de la relaxation mécanique α et l'amplitude du pic de $\tan \delta$. La diminution du module de conservation avant la T_α est due à la présence d'une relaxation mécanique β (T_β) relative à la rotation des groupements latéraux³⁶. La T_β du PMMA se situe à environ 40 °C avec une transition s'étalant sur presque 100 °C. Ainsi plus la proportion de nanoparticules augmente dans le PMMA, plus le module du plateau vitreux est stable sur une large gamme de température. Ce phénomène est la conséquence d'un matériau plus réticulé, engendrant moins de liberté pour le mouvement de chaîne latérale.

Les mesures de fractions solubles et les analyses thermiques et mécaniques montrent que les nanoparticules de silice fonctionnalisées se comportent bien comme le réticulant du PMMA. Ainsi, la densité de réticulation augmente lorsque le taux de nanoparticules augmente dans le réseau de PMMA. Afin de déterminer le nombre de fonctions méthacrylate à la surface des nanoparticules intervenant dans la polymérisation, nous avons mesuré la masse entre nœuds de réticulations dans le réseau par des mesures de gonflement.

III-3.Masse entre nœuds de réticulation

Le dichlorométhane a été utilisé comme solvant de gonflement car il est un bon solvant du PMMA, leurs paramètres d'interactions étant proches ($\delta_{\text{PMMA}} = 19,4 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 20,2 \text{ MPa}^{1/2}$). Les réseaux de PMMA contenant 4.5, 6 et 7% en masse de nanoparticules ont été immergés dans le CH_2Cl_2 et leur masse a été relevée à différents temps jusqu'à masse constante (Figure 126).

Les matériaux après gonflement sont tous déformés, mais reste en un seul morceau.

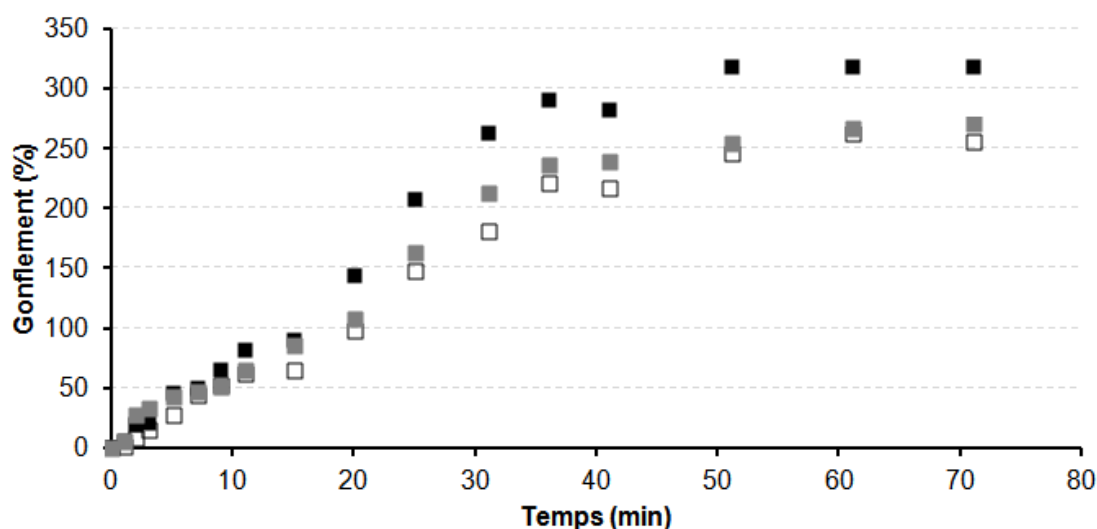


Figure 126 : Prise en masse en fonction du temps d'immersion dans le dichlorométhane des réseaux de PMMA contenant (■) 4,5% de SiO₂ (□) 6% de SiO₂ et (▣) 7% de SiO₂ – en masse.

La vitesse initiale de gonflement, estimée à environ 6%.min⁻¹, semble identique quelle que soit la proportion de silice introduite. La prise en masse maximale est atteinte après environ 50 min et elle diminue de 320 à 270% lorsque la proportion de silice augmente de 4,5 à 7%. Ces premiers résultats sont donc en accord avec le fait que l'augmentation du taux de silice augmente la densité de réticulation du PMMA.

A partir des prises en masse maximale, il est possible de déterminer la masse entre nœuds de réticulation M_c par la formule suivante³⁷

$$M_c = \frac{V_1 \rho_2 \left[(v_2 / 2) - v_2^{1/3} \right]}{\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi_{12} v_2^2}$$

où V_1 représente le volume molaire du CH₂Cl₂ (63,9 L.mol⁻¹)³⁸, ρ_2 la masse volumique du PMMA (1,18 g.cm³), v_2 la fraction volumique du polymère dans le « gel » et χ_{12} le paramètre d'interaction PMMA/CH₂Cl₂ fixé à 0,34³⁹.

Les valeurs de masse entre nœuds mesurées sont regroupées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Résultats des mesures de gonflements réalisés sur les réseaux de PMMA-SiO₂

% SiO ₂ - MPTS dans le PMMA	4,5	6	7
Prise en masse (%)	420	360	370
Mc (g.mol ⁻¹)	2100	1500	1550
Mc Théorique (g.mol ⁻¹)	225	170	140

La masse entre nœuds de réticulation Mc diminue de 2100 à 1500 g.mol⁻¹ lorsque le pourcentage de nanoparticules fonctionnalisées dans le PMMA passe de 4,5 à 7% en masse. Ce résultat confirme que l'augmentation de la proportion de nanoparticules entraîne une augmentation de la densité de réticulation du réseau. Il est possible de calculer la masse théorique entre nœuds de réticulation à partir du nombre de mole de fonction MPTS en surface des nanoparticules de silice (déterminé par TGA). Ces valeurs sont calculées en considérant que les nanoparticules se répartissent de manière homogène dans le matériau et que toutes les fonctions méthacrylate des MPTS réagissent au cours de la polymérisation (Tableau 14). En moyenne, la masse théorique entre nœuds est environ 10 fois plus faible que la masse entre nœuds déterminée expérimentalement. Ainsi, seulement 10% environ des fonctions méthacrylate des MPTS en surface des nanoparticules de silice interviendraient dans la réticulation du PMMA. Les fonctions MPTS peuvent être proches les unes des autres, provoquant un encombrement stérique. Ainsi une chaîne de polymère greffée en surface d'une nanoparticule peut gêner l'accès à une fonction MPTS voisine, empêchant celle-ci de réagir. De la même manière, deux fonctions MPTS proches l'une de l'autre peuvent polymériser entre elles. L'ensemble de ces facteurs peut expliquer la différence de masses entre nœud de réticulation théorique et expérimentale.

Enfin, pour vérifier que la dispersion des nanoparticules est correcte dans le PMMA, i.e. sans aggrégation, des observations ont été faites en Microscopie Electronique à Transmission (MET) (Figure 127). Afin d'améliorer le contraste entre la phase organique et inorganique, un marquage au tétraoxyde d'osmium a été réalisé. Des coupes ultrafines d'une épaisseur d'environ 40 nm sont réalisées sur les échantillons.

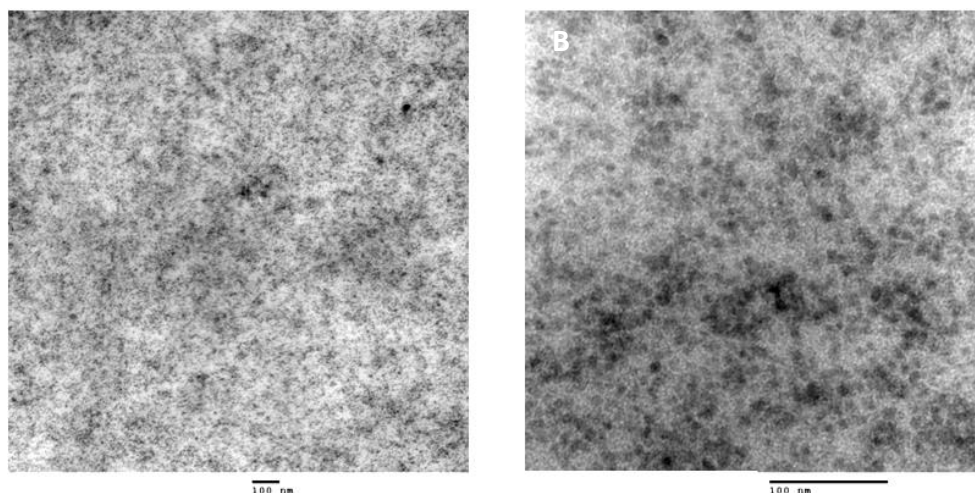


Figure 127 : Images TEM d'un PMMA contenant 7wt% de nanoparticules à différents grossissement (A) X 59900 et (B) 257000

Les images obtenues par MET montrent que les nanoparticules (taches sombres) ne sont pas agrégées et sont bien réparties sur l'ensemble du PMMA. De plus des mesures prises sur l'image à plus fort grossissement indique une taille de nanoparticule de $5,1 \pm 0,7$ nm (moyenne réalisées sur 50 mesures), ce qui est quasiment identique aux données expérimentales (DLS) ($4,1 \pm 1,3$ nm).

La formation d'un réseau de PMMA est donc possible en remplaçant le réticulant organique difonctionnel (EGDM) utilisé dans le chapitre 1, par des nanoparticules de silice fonctionnalisées par un organosilane possédant des fonctions méthacrylate. La réticulation est efficace lorsque la quantité de nanoparticules insérées dans le PMMA est supérieure à 4% en masse. Après polymérisation, des matériaux homogènes et transparents sont obtenus.

Ces résultats permettent alors d'envisager la synthèse de Réseaux Interpénétrés de Polymères combinant le PCR39® et le PMMA hybride. Ce RIP serait un hybride de classe I composé d'une phase hybride de classe II, du fait de la présence de liaisons covalentes entre la phase inorganique (SiO_2) et la phase organique (PMMA) et d'une seconde phase organique (PCR39®) enchevêtrée dans la première.

IV-Réseaux Interpénétrés de Polymères PCR39®/PMMA- SiO_2

La synthèse d'un RIP PCR39®/PMMA- SiO_2 devrait permettre d'obtenir des matériaux avec une meilleure résistance à l'abrasion que celle du réseau PMMA ou des RIPs PCR39®/PMMA. De plus, l'introduction de nanoparticules de silice, liées de manière covalente à la phase PMMA, permettra éventuellement de marquer cette phase et de réaliser une analyse microscopique afin de confirmer la morphologie de ces RIPs.

Si l'on utilise la même voie de synthèse *in situ* que celle des RIPs PCR39®/PMMA du chapitre 1, les nanoparticules peuvent éventuellement se disperser des phases PMMA et PCR39®, les deux monomères correspondants étant miscibles. Il est toutefois à noter que nos tentatives de dispersion des nanoparticules fonctionnalisées dans le CR39®, n'ont jamais conduit à une solution transparente. Ainsi, nous avons choisi, dans un premier temps de réaliser la synthèse par voie séquentielle. Les nanoparticules de silice sont alors obligatoirement dans la phase de PMMA. Les caractéristiques des matériaux obtenus seront ensuite comparées à celles des mêmes RIPs synthétisés suivant une synthèse *in situ* et à celles des Semi-RIPs PCR39®/PMMA linéaire qui représente le cas « théorique » où toutes les nanoparticules sont dans la phase CR39®.

IV-1.Synthèse séquentielle et caractérisation des RIP PCR39®/PMMA-SiO₂

Un réseau de PMMA contenant 7% en masse de nanoparticules de silice fonctionnalisées est préalablement synthétisé (cf.§ III-1). Il est ensuite immergé dans une solution équimassique de CR39® et de dichlorométhane à laquelle est ajoutée 5 wt% de POB, l'amorceur du CR39®. La viscosité du CR39® étant élevée (19,6 mPa.s), nous l'avons dilué avec du CH₂Cl₂ de viscosité plus faible (0,44 mPa.s) pour favoriser le gonflement du réseau de PMMA-SiO₂.

Le gonflement du réseau PMMA dans la solution de CR39® a été étudié afin d'évaluer la quantité maximale de CR39® pouvant y être introduite par cette méthode (Figure 128).

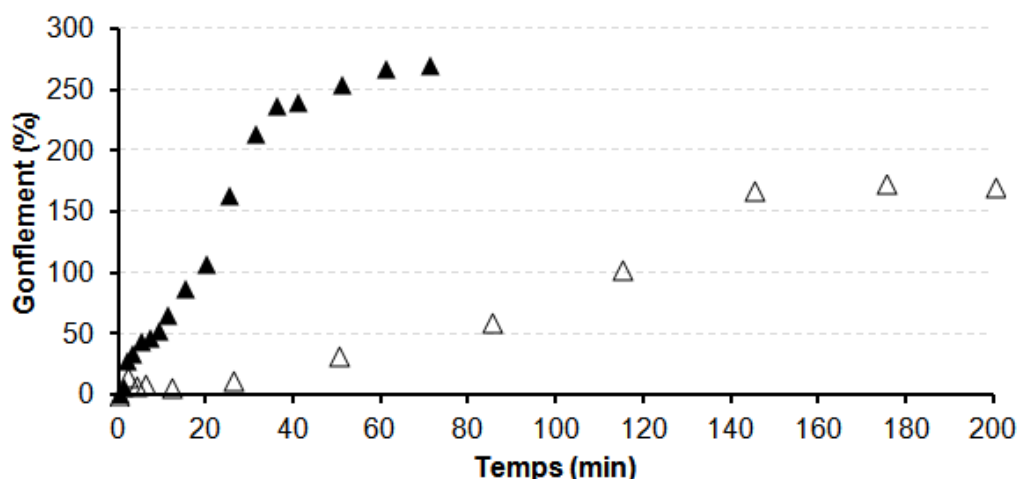


Figure 128 : Prise en masse du réseau PMMA-SiO₂ à 7% immergé dans un mélange (Δ) CR39®/CH₂Cl₂ (50/50) et (▲) le dichlorométhane seul.

Le gonflement du réseau PMMA est plus lent dans la solution CR39®/CH₂Cl₂ que dans le dichlorométhane du fait de la viscosité plus élevée du mélange et d'une possible différence de paramètre de solubilité. Ainsi, il faut attendre environ 140 min pour d'atteindre la prise en masse maximale qui est d'environ 170% contre 270% lors de l'immersion dans le dichlorométhane.

Afin de déterminer la quantité exacte de CR39[®] introduit dans le réseau PMMA, le matériau gonflé est ensuite placé sous vide à température ambiante pour évaporer le dichlorométhane. La différence de température d'ébullition entre le dichlorométhane (40 °C à pression atmosphérique) et le CR39[®] (166 °C sous 2mm de Hg⁴⁰) permet d'évaporer uniquement le solvant. Le matériau est ensuite placé entre deux plaques de verre et un programme thermique de 2h à 80 °C suivi de 2h à 100 °C est appliqué.

Il en résulte un matériau dont les proportions massiques entre le PCR39[®] et le PMMA sont de 33/66. Le taux d'extractible mesuré à l'issue de la synthèse du réseau PCR39[®] est nul ce qui montre que le PCR39[®] dans le RIP_{séquenté} PCR39[®] /PMMA-SiO₂ (33/66) est correctement réticulé. Par contre, le matériau final n'est pas transparent en raison d'une surface non homogène due au gonflement.

Les caractéristiques mécaniques de ce RIP ont ensuite été analysées par DMA (Figure 129).

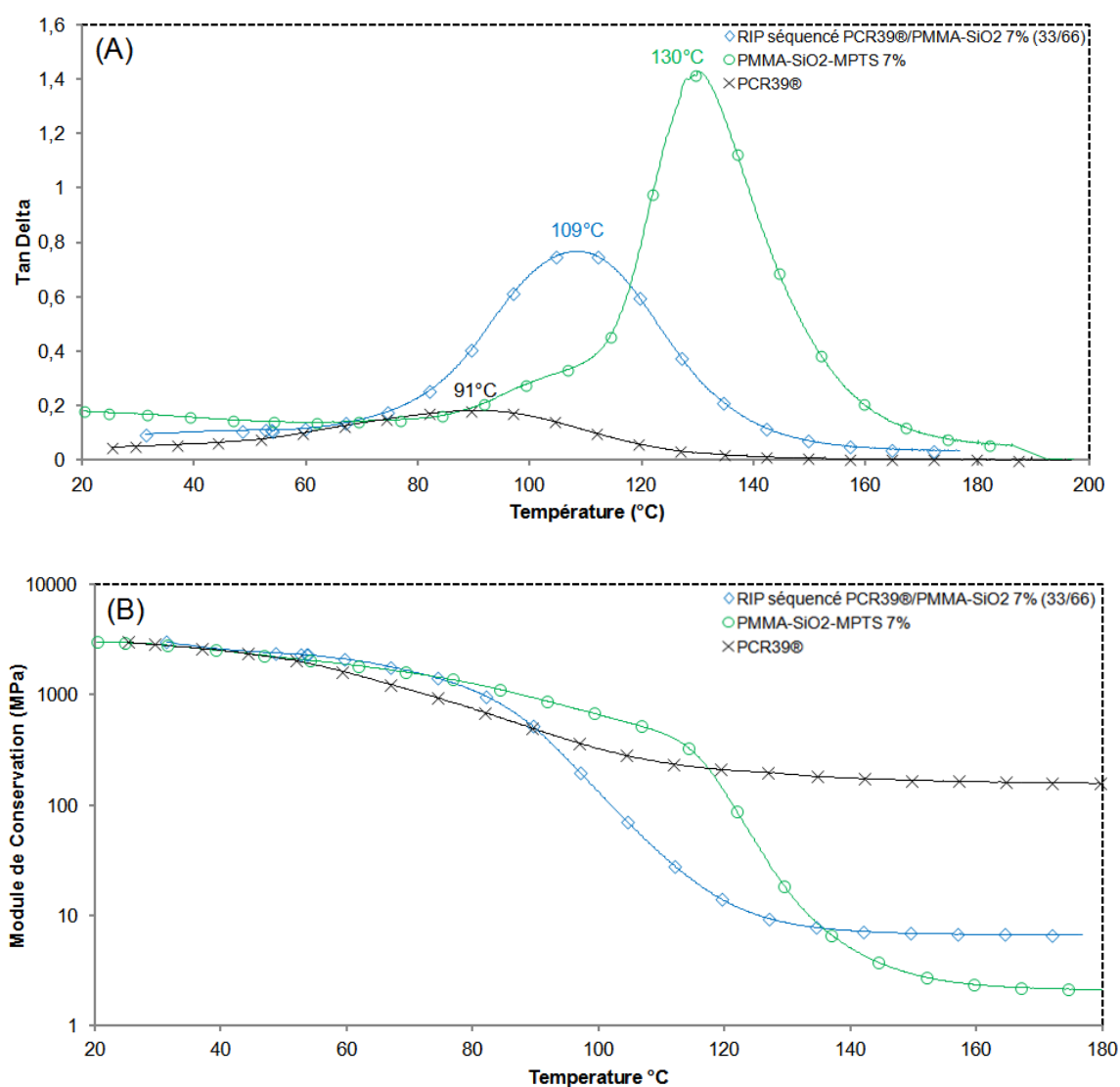


Figure 129 : (A) Tan δ et (B) Module de conservation E' des réseaux (X) PCR39[®], (O) PMMA-SiO₂ 7% et (◇) du RIP séquenté PCR39[®]/PMMA-SiO₂ 7% (33/66)

Une seule relaxation mécanique est détectée sur le RIP PCR39[®]/PMMA-SiO₂ 7% (33/66) à 109 °C. Cette valeur se situe entre celles du PCR39[®] (T_α = 91 °C) et du PMMA-SiO₂ 7% (T_α = 130 °C). Ce pic de tanδ représentatif de la relaxation mécanique du RIP PCR39[®]/PMMA-SiO₂ 7% (33/66) est large (de 80 à 140 °C) et son intensité est intermédiaire à environ 0,7, entre celle du PCR39[®] (environ 0,15) et celle du PMMA-SiO₂ 7% (environ 1,4). Ces données permettent de conclure que les deux réseaux sont correctement interpénétrés au sein de cette architecture. Simultanément, l'analyse du module de conservation permet de fournir des informations sur la morphologie des RIPs (cf. Chapitre 1, § V-1.1.). Le module de conservation du RIP au plateau caoutchoutique a une valeur intermédiaire à celles du PCR39[®] et du PMMA-SiO₂ 7%. Il est donc probable que le RIP PCR39[®]/PMMA-SiO₂ 7% (33/66) présente une morphologie dans laquelle les phases de PCR39[®] et de PMMA-SiO₂ 7% sont co-continues.

IV-2. Synthèse *in situ* et caractérisation des RIP PCR39[®]/PMMA-SiO₂

Afin de déterminer si les nanoparticules se disperseraient préférentiellement dans l'un des monomères lors d'une synthèse *in situ*, un RIP PCR39[®]/PMMA-SiO₂ a été réalisé dans les mêmes proportions (33/66) selon cette voie de synthèse. Ainsi, 1 g d'une solution de MMA contenant 7% de nanoparticules de silice fonctionnalisées, 0,5 g de CR39[®] ainsi que les deux amorceurs thermiques (PCDH, 0,5 wt% par rapport au MMA et POB 5 wt% par rapport au CR39[®]) sont mélangés. La solution est dégazée sous argon pendant 30 min puis introduite dans un moule selon le même protocole décrit pour les RIPs PCR39[®]/PMMA (cf. Chapitre 1, § IV-1.). A titre de comparaison et afin d'évaluer la réticulation du PMMA, un Semi-RIP PCR39[®]/PMMA (33/66), ne contenant ni nanoparticules de silice, ni EGDM, a également été synthétisé. Tous les matériaux obtenus sont transparents.

Le taux d'extractible contenu dans le RIP *in situ* PCR39[®]/PMMA-SiO₂ 7% (33/66) est nul ce qui est caractéristique d'une réticulation correcte de ses deux réseaux. Par contre, 13% d'extractibles sont mesurés sur le Semi-RIP au lieu des 33% attendu (cf. Chapitre 1, § IV-3.).

Les matériaux ont été caractérisés par analyse mécanique dynamique et ces caractéristiques ont été comparées à celles du RIP précédent (Figure 131)

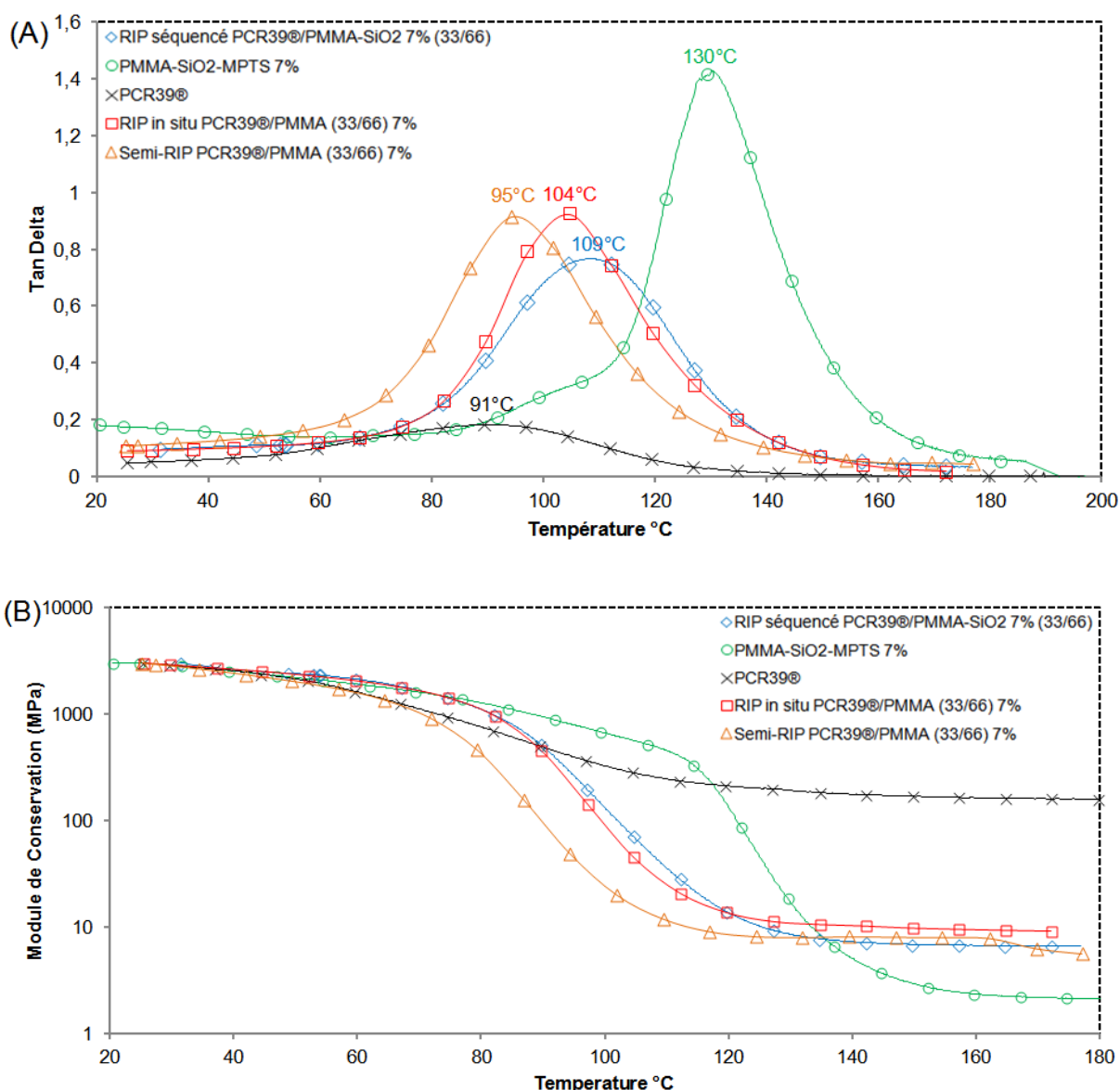


Figure 130 : (A) $\tan\delta$ et (B) Module de conservation E' des réseaux simples (X) PCR39® et (O) PMMA-SiO₂ 7% et des RIPs PCR39®/PMMA-SiO₂ 7% (33/66) synthétisés par voie (◇) séquencée et (□) in situ et (△) Semi-RIP PCR39®/PMMA (33/66)

Le RIP PCR39®/PMMA-SiO₂ 7% (33/66) obtenu par synthèse *in situ* ne présente qu'une seule relaxation mécanique détectée à $T_\alpha = 104$ °C se situant entre les T_α des réseaux de PCR39® et de PMMA-SiO₂ 7%. Bien que de même composition massique, cette température est légèrement en dessous de celle mesurée pour le RIP réalisé suivant une synthèse séquencée ($T_\alpha = 109$ °C). L'intensité du pic de $\tan\delta$ (environ 0,95) se situe elle aussi entre celle du PCR39® et du PMMA-SiO₂ 7%. Même si l'on ne peut s'affranchir d'un possible greffage entre ces deux réseaux (cf. Chapitre 1, § IV-3.), l'interpénétration des deux phases au sein du RIP est donc correcte. La comparaison de l'allure des courbes enregistrées sur les RIPs synthétisés selon les deux voies de synthèse montre une diminution de la largeur à mi-hauteur et une augmentation de l'intensité du pic de $\tan\delta$ du RIP obtenu selon une

synthèse *in situ*. Le RIP PCR39®/PMMA-SiO₂ 7% (33/66) semble donc être plus homogène lorsqu'il est synthétisé suivant cette voie.

La variation du module de conservation en fonction de la température, montre que le RIP synthétisé par une voie *in situ* présente une valeur de module de conservation au plateau caoutchoutique, une nouvelle fois, intermédiaire à celles des réseaux le composant. Ainsi, il doit présenter une morphologie dans laquelle les deux phases seraient co-continues.

La comparaison des caractéristiques mécaniques de ces deux RIPs à celles du Semi-RIP correspondant, montrent que la phase PMMA est bien réticulée dans les RIPs. En effet, lorsque les nanoparticules ne sont pas introduites, la relaxation mécanique est détectée à 95 °C au lieu de 104 et 108 °C dans les RIPs. Cette augmentation d'une dizaine de degrés de la température de relaxation mécanique confirme que le PMMA est bien réticulé dans le RIP *in situ*. Ainsi, les nanoparticules semblent être restées préférentiellement dans la phase riche en PMMA.

Les différents RIPs PCR39®/PMMA (33/66) 7% ont été ensuite analysés en TGA afin de comparer leur comportement thermique et notamment leur température de dégradation. Le RIP synthétisé par voie *in situ* présente une température de dégradation thermique à 5% de 295 °C alors qu'elle est détectée à 260 °C sur le RIP synthétisé par voie séquencée. Cette augmentation de plus de 30 °C de la température de dégradation pourrait être due à une réticulation plus homogène du matériau, comme le montre les mesures en DMA (Figure 131).

IV-3. Effet de la composition des RIPs

Afin d'évaluer l'effet de leur composition sur leurs propriétés, différents RIPs ont été synthétisés selon une synthèse *in situ*. Le pourcentage massique de PCR39® dans les RIPs varie de 25 à 75% tandis que le taux de SiO₂ a été fixé à 13% en masse par rapport au PMMA. Les réseaux simples de PCR39® et de PMMA et les RIPs PCR39®/PMMA-SiO₂ ne contiennent aucune fraction soluble après 72h d'extraction. Les différents polymères sont donc correctement réticulés.

Les différentes propriétés obtenues seront comparées à celles des réseaux simples de PCR39® et de PMMA-SiO₂ et des Semi-RIP PCR39®/PMMA_{linéaire} correspondant.

Les pourcentages de transmission dans le domaine du visible sont proches de 90%. Les RIPs sont donc bien transparents malgré la présence de 13 wt% de nanoparticules de SiO₂ par rapport à la phase de PMMA (Figure 131).

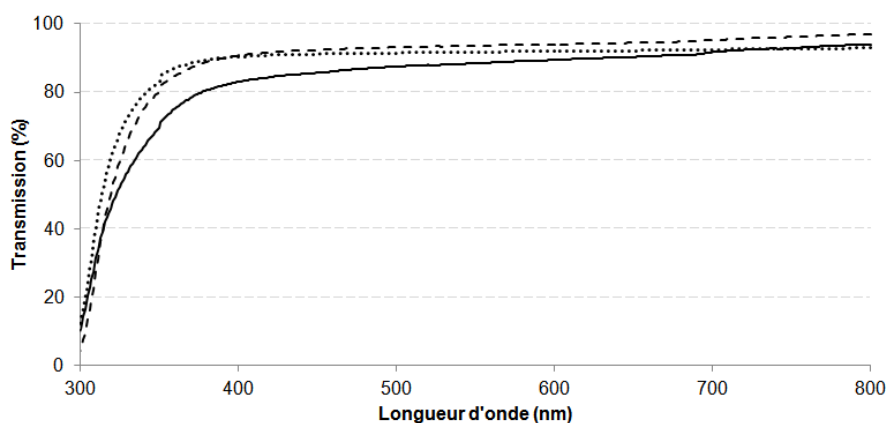


Figure 131 : Pourcentage de transmission des RIP PCR39®/PMMA-SiO₂ (—) (25/75), (---) (50/50) et (...) (75/25) contenant 13 wt% de SiO₂

Les matériaux ont ensuite été analysés par DMTA. En effet, comme nous l'avons montré précédemment (cf. § III-2.), la relaxation mécanique du réseau PMMA se décale de 124 à 137 °C selon la proportion de nanoparticules introduites. Ainsi, pour une même composition, si le RIP présente la même relaxation que le semi-RIP, cela signifiera que les nanoparticules sont quasiment absentes de la phase riche en PMMA. La température T_{α} et les modules au plateau caoutchoutique des RIPs PCR39®/PMMA-SiO₂ et des semi-RIPs correspondants ont donc été comparées et représentés en fonction de la proportion en PCR39® (Figure 132)

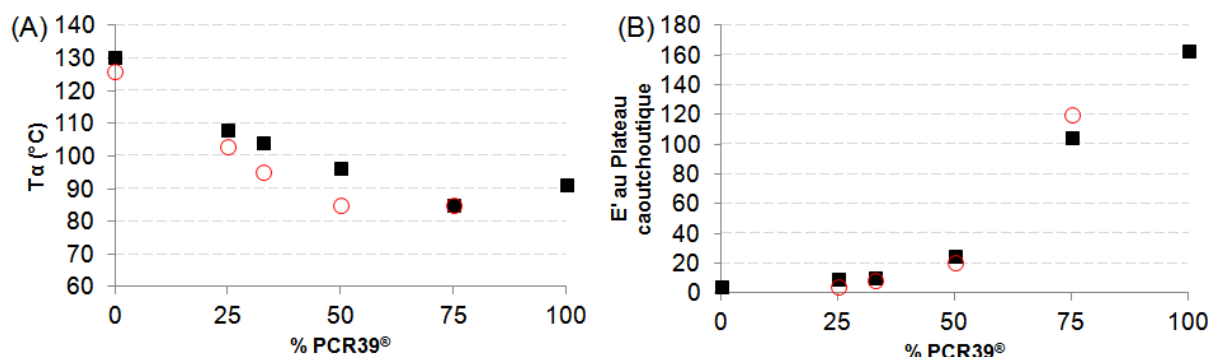


Figure 132 : (A) T_{α} et (B) Module de conservation au plateau caoutchoutique des (■) RIPs PCR39®/PMMA SiO₂-MPTS 13% et (○) Semi- RIPs PCR39®/PMMA_{linéaire} en fonction de la proportion de PCR39®

Les RIPs avec une proportion de PCR39® de 25 à 50 wt% ont une valeur de T_{α} plus élevée que celles des Semi-RIPs correspondants. Parallèlement, le module de conservation au plateau caoutchoutique du RIP PCR39®/PMMA-SiO₂ 13% (50/50) est légèrement supérieur à celui du semi-RIP correspondant. Le module du Semi-RIP PCR39®/PMMA_{linéaire} (25/75) est au même niveau que celui du réseau de PMMA-SiO₂ ($E' = 4$ MPa), celui du RIP PCR39®/PMMA-SiO₂ 13% (25/75) se situe au-dessus ($E' = 9$ MPa). Il semble donc que les nanoparticules continuent à jouer leur rôle de réticulant du PMMA dans les RIPs (50/50) et (25/75). Par contre, lorsque la proportion de PCR39® est supérieure à celle de PMMA, les T_{α} du Semi-RIP et du RIP sont quasi identiques à 85 °C tandis que le module de conservation du

Semi-RIP se trouve au-dessus de celui du RIP à respectivement 120 et 104 MPa. Il semble alors que la morphologie serait d'une phase dispersée de PMMA dans le PCR39®.

Ainsi, il semble que plus la proportion de PMMA augmente dans les RIPs, plus la différence de module au plateau caoutchoutique et la position de la relaxation mécanique entre RIPs et Semi-RIPs est marquée. Au contraire, lorsque le PMMA est minoritaire dans le RIP, aucune différence n'est observée. La dilution du MMA et donc des nanoparticules par le CR39®, empêcherait d'obtenir une réticulation correcte du réseau PMMA. Une partie ou la totalité des nanoparticules de silice fonctionnalisées ne jouerait donc pas leur rôle de réticulant du réseau PMMA. Afin de vérifier ces résultats des analyses sont réalisées par microscopie.

Des images des RIPs PCR39®/PMMA (25/75), (50/50) et (75/25) sont obtenues par MET et les échantillons sont traités de la même manière que celle qui a été appliquée au PMMA.

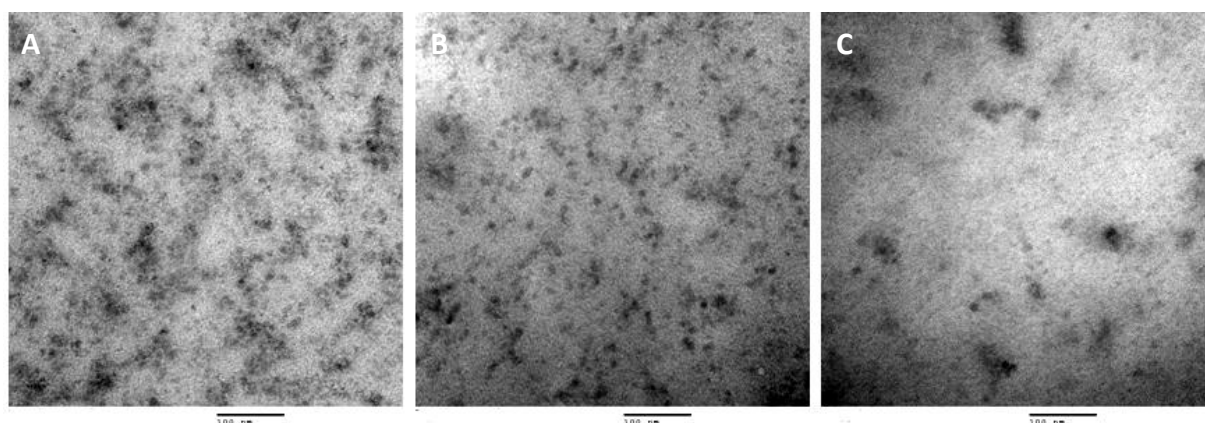


Figure 133 : Images MET des RIPs PCR39®/PMMA (A) (25/75), (B) (50/50) et (C) (75/25) contenant 7wt% de nanoparticules par rapport au PMMA - grossissement x 171000

Il est possible d'observer sur ces images des zones plus claires représentant une phase organique et des zones sombres indiquant la présence des nanoparticules de silice. Sur les RIPs PCR39®/PMMA contenant 75 et 50% massique de PMMA (Figure 133-A et B), la dispersion des nanoparticules semble correcte. De plus, la présence des zones plus claires indique que les nanoparticules ne se dispersent pas dans l'une des phases, sans doute le PCR39®. En effet les précédentes images obtenues sur le PMMA seul montraient que les nanoparticules étaient réparties de manière « homogène » sur l'ensemble du matériau (cf. § III-3.). A l'inverse, sur le RIP contenant 25% massique de PMMA (Figure 133-C), la présence de larges taches sombres tend à montrer que les nanoparticules sont concentrées dans des domaines isolés de l'échantillon. Cela corrobore donc les résultats obtenus en DMTA qui tendent à montrer que dans le RIP PCR39/PMMA (75/25), la phase de PMMA est dispersée dans le PCR39®.

IV-4. Résistance à la rayure

L'effet de l'introduction des nanoparticules sur la résistance à la rayure des matériaux a été évalué avec la méthode de Wolf Wilbornn décrite au chapitre 1 (cf. § V-3.1.).

IV-4.1. Réseau de PMMA-SiO₂

Les premières mesures ont été réalisées sur les réseaux simples de PMMA réticulés avec différentes proportions de nanoparticules fonctionnalisées (Figure 134).

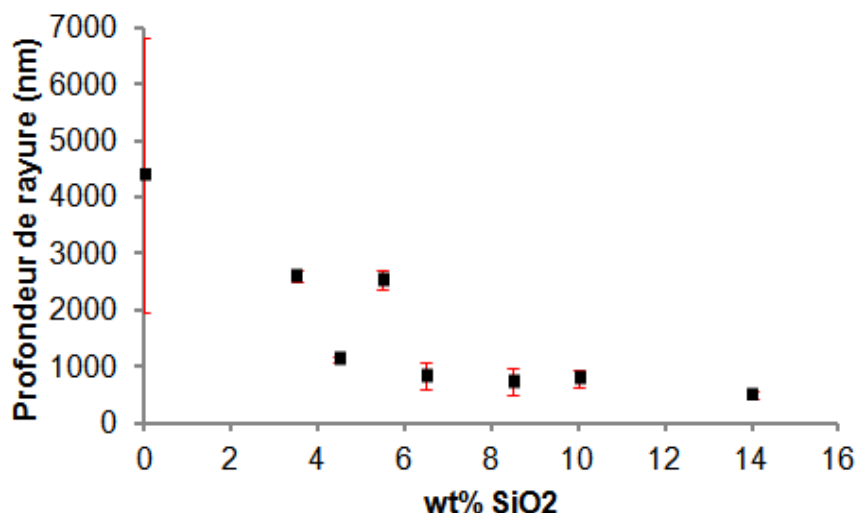


Figure 134 : Profondeur des rayures réalisées avec un crayon de mine 8H sur le PMMA réticulé avec différentes proportions de silice fonctionnalisée.

Une diminution de la profondeur de rayure d'un facteur 4, d'environ 4000 à 1000 nm est mesurée lorsque la proportion de nanoparticules de silice introduite passe de 0 à 6,5% en masse. Lorsque la proportion de silice augmente de 6,5 à 14% en masse, la profondeur de rayure n'évolue plus. Cette forte diminution de la profondeur de rayure pour une faible proportion de silice introduite est en accord avec ce qui a déjà été montré dans la littérature¹⁷. Ces résultats peuvent également être corrélés aux données obtenues lors des extractions (cf. § III-1.). En effet, pour des taux de silice inférieurs à 4%, les fractions solubles sont comprises entre 20 et 50 wt%. Il a de plus été montré au chapitre 1 (cf. § V-3.1.) que la réticulation du PMMA avait une influence sur la profondeur de rayure. Ainsi l'augmentation de la proportion de silice introduite dans le PMMA entraîne la formation d'un réseau mieux réticulé ce qui tend à faire diminuer la profondeur de rayure, minimale pour une proportion en silice plus faible (6,5% contre 25%) que celles utilisées dans la littérature. La taille des nanoparticules fonctionnalisées (< 10 nm) pourrait avoir un rôle important dans les propriétés anti rayure. En effet, au-delà de mieux se disperser dans les matériaux pour une masse équivalente, l'interface silice/polymère est plus importante (surface spécifique plus élevée). Pour confirmer cette hypothèse, il serait nécessaire de synthétiser des réseaux de

PMMA avec des nanoparticules de diamètre supérieur et analyser leur comportement à la rayure.

IV-4.2. RIP PCR39®/PMMA-SiO₂

La même étude a été réalisée avec le RIP PCR39®/PMMA-SiO₂ (50/50) synthétisé avec différents taux de silice donnés en pourcentage massique par rapport à la phase de PMMA.

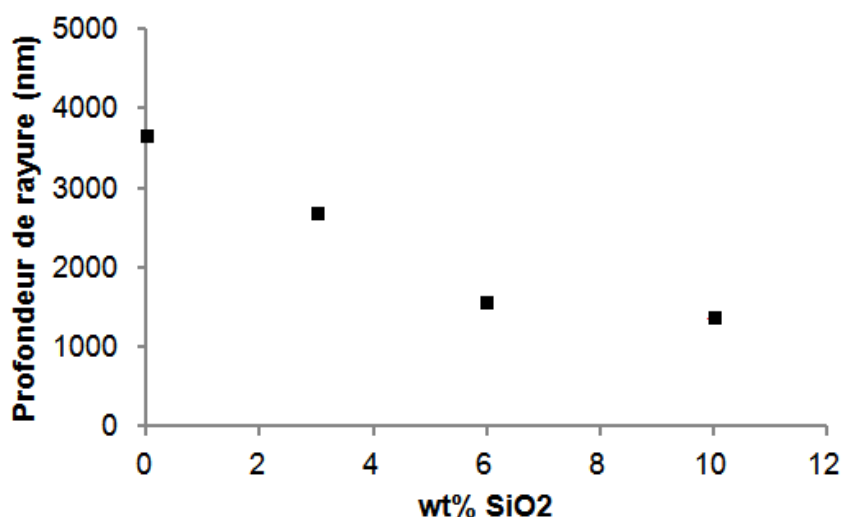


Figure 135 : Profondeur de rayure réalisée au crayon de mine 8H sur un RIP PCR39®/PMMA-SiO₂ (50-50) en fonction de la quantité de silice modifiée introduite.

Comme sur le réseau simple PMMA, la profondeur de rayure sur les RIP diminue jusqu'à ce que 6% en masse de silice par rapport au PMMA soient introduits. Au-delà de cette valeur, l'évolution de la profondeur reste faible. Il est alors intéressant de savoir comment évolue la profondeur de rayure en fonction de la proportion de PCR39®, pour une proportion de silice fixée (6% par rapport au PMMA) afin de mettre en évidence qui du PCR39® ou de la silice a un effet prépondérant sur la rayure (Figure 136).

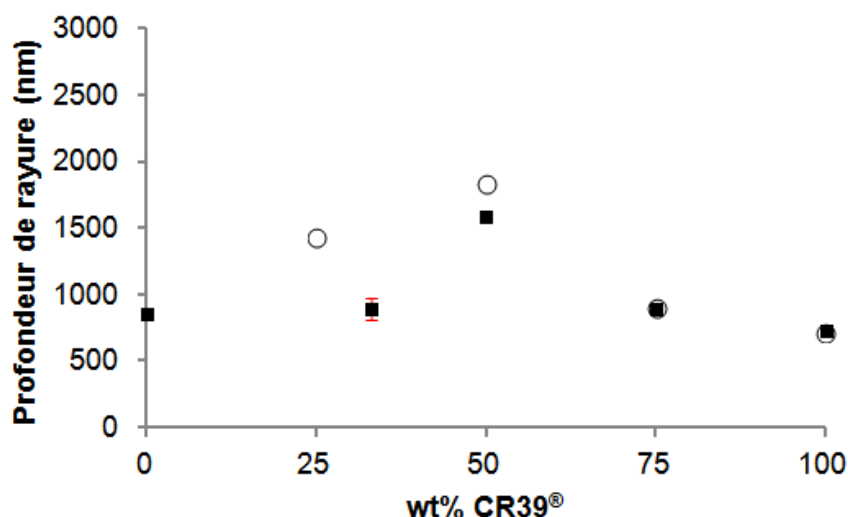


Figure 136 : Profondeur de rayure réalisée au crayon de mine 8H sur (■) un RIP PCR39®/PMMA-SiO₂ 6% et (○) un RIP PCR39®/PMMA₃ en fonction de la proportion de PCR39® dans le RIP

La profondeur de rayure semble constante lorsque la proportion de PCR39® augmente dans le RIP. Ainsi, l'effet de la silice est plus important que celui du PCR39® dans les propriétés anti rayure et ce malgré leur dilution. En effet, à quantité de nanoparticules constante par rapport au PMMA, lorsque la proportion de PCR39® augmente dans le RIP, la proportion de nanoparticules par rapport à l'ensemble du matériau diminue. Ce résultat semble néanmoins cohérent avec la littérature. En effet l'ajout de charges inorganiques permet d'augmenter considérablement la dureté d'un matériau, cette dernière étant directement liée aux propriétés anti-rayure. Enfin comparativement aux RIPs sans nanoparticules de silice, les profondeurs de rayures sont plus faibles jusqu'à 50% en masse de PCR39® dans le RIP. Au-delà, les valeurs obtenues sont semblables.

Conclusion

Des travaux antérieurs ont montré la possibilité de réaliser des matériaux hybrides de classe I de type RIP dans lesquels l'une des phases est composée d'un polymère inorganique. Dans notre travail, la phase inorganique, des nanoparticules de silice fonctionnalisées, sert de réticulant à l'une des phases organiques (le PMMA). L'objectif était d'obtenir un RIP tout en conservant la transparence du matériau, d'où la nécessité de disposer de charges d'une taille inférieure à 10 nm et se dispersant correctement dans le PMMA. La fonction méthacrylate présente en surface des nanoparticules joue donc un rôle clé dans l'obtention de ce type de RIP. Le contrôle du nombre de fonctions greffées en surface permet d'obtenir une dispersion correcte des nanoparticules dans le MMA qui conduit à une réticulation homogène du PMMA au sein du RIP. Le rapport entre le PCR39® et le PMMA semble être également un point important. Lorsque la proportion de PMMA est trop faible, il n'y a plus d'influence des nanoparticules dans le matériau, ce dernier se comportant en DMA comme un Semi-RIP. Au contraire lorsque la proportion de PMMA est majoritaire, les

caractéristiques d'un RIP sont retrouvées. De plus, l'ajout de seulement 3% en masse (par rapport au matériau) de nanoparticules de silice permet d'obtenir une meilleure résistance à la rayure. En effet, l'augmentation de la proportion de silice de 0 à 6% (par rapport au PMMA) permet effectivement de faire diminuer la profondeur de rayure, dans le réseau simple de PMMA et dans le RIP PCR39®/PMMA-SiO₂. Enfin l'ajout de nanoparticules de silice semble avoir une influence plus importante sur les propriétés anti-rayure que la variation de la quantité de PCR39®.

Références bibliographiques

- ¹ Kickelbick, G. Hybrid Materials : Synthesis, Characterization, and Applications, **2007**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co
- ² Maeda, S.; Armes, S. P. *Synth. Met.* **1995**, *73*, 151–155.
- ³ Percy, M.; Barthet, C.; Lobb, J.; Khan, M. *Langmuir* **2000**, 6913–6920.
- ⁴ Hillerström, A.; Andersson, M.; Pedersen, J. .; Altskär, A.; Langton, M.; van Stam, J.; Kronberg, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 12–14.
- ⁵ Turner, J.; Cheng, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1962–1966.
- ⁶ Judeinstein, P.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511–525.
- ⁷ Gomez-Romero, B. P. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 163–174.
- ⁸ Von Werne, T.; Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7409–7410.
- ⁹ Moraru, B.; Hüsing, N.; Kickelbick, G. *Chem. Mater.* **2002**, 2732–2740.
- ¹⁰ von Werne, T.; Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7497–7505.
- ¹¹ Li, C.; Benicewicz, B. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5929–5936.
- ¹² Otsuka, T.; Chujo, Y. *Polym. J.* **2010**, *42*, 58–65.
- ¹³ Khaled, S. M.; Sui, R.; Charpentier, P. A.; Rizkalla, A. S. *Langmuir* **2007**, *23*, 3988–3995.
- ¹⁴ Liu, Y. L.; Hsu, C.; Hsu, K. Y. *Polymer* **2005**, *46*, 1851–1856.
- ¹⁵ Harreld, J. H.; Esaki, A.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3481–3489.
- ¹⁶ Chinthamanipeta, P. S.; Kobukata, S.; Nakata, H.; Shipp, D. a. *Polymer*. **2008**, *49*, 5636–5642.
- ¹⁷ Canché-Escamilla, G.; Duarte-Aranda, S.; Toledano, M. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *42*, 161–167.
- ¹⁸ Bauer, F.; Sauerland, V.; Glasel, H.; Ernst, H.; Findeisen, M; Hartman, E.; Langguth, H.; Marquardt, B.; Mehnert, R. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 546–552.
- ¹⁹ Avella, M.; Errico, M.; Martuscelli, E. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 213–217.
- ²⁰ Glasel, H.; Bauer, F.; Ernst, H.; Findeisen, M; Hartman, E.; Langguth, H.; Mehnert, R.; Schubert, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2765–2770.
- ²¹ Bauer, F.; Mehnert, R. *J. Polym. Res.* **2005**, *12*, 483–491.
- ²² Rodriguez, R.; Estevez, M.; Vargas, S.; Modragon, A. *2003 Mater Res Inn.* **2003**, *7*, 80-84.
- ²³ Qu, M.; Meth, J. S.; Blackman, G. S.; Cohen, G. M.; Sharp, K. G.; Van Vliet, K. J. *Soft Matter* **2011**, *7*, 8401.
- ²⁴ Carrión, F. J.; Sanes, J.; Bermúdez, M.-D. *Wear* **2007**, *262*, 1504–1510.
- ²⁵ Wang, Z.; Xie, G.; Wang, X.; Li, G.; Zhang, Z. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1035–1038.
- ²⁶ Hakimelahi, H. R.; Hu, L.; Rupp, B. B.; Coleman, M. R. *Polymer*. **2010**, *51*, 2494–2502.
- ²⁷ Wang, Z. Z.; Gu, P.; Zhang, Z. *Wear* **2010**, *269*, 21–25.

-
- ²⁸ Mueller, R.; Kammler, H. K.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E. *Langmuir* **2003**, *19*, 160–165.
- ²⁹ Armistead, C. G.; Tyler, A. J.; Hambleton, F. H.; Mitchell, S. A.; Hockey, J. A. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 3947.
- ³⁰ Taylor, J. A. G.; Hockey, J. A.; Pethica, B. A. *Proc. Br. Ceram. Soc.* **1965**, *5*, 133-140.
- ³¹ Fripiat, J. J.; Uytterhoeven, J. *J. Phys. Chem.* **1965**, *66*, 800.
- ³² Schmidt, H.K.; Geiter, E. The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties. In: *Journal of Sol-Gel Science and Tech.* **1998**, *1-3*, 397-404
- ³³ Coltrain, B.K.; Melpolder, S.M. In *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*. New York. Wiley, **1992**.
- ³⁴ Bartholome, C.; Beyou, E.; Bourgeat-Lami, E.; Chaumont, P.; Zydowicz, N. *Polymer*. **2005**, *46*, 8502–8510.
- ³⁵ Bauer, F.; Sauerland, V.; Ernst, H.; Glasel, H. .; Naumov, S.; Mehnert, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 375–383.
- ³⁶ Fukao, K.; Uno, S.; Miyamoto, Y.; Hoshino, A.; Miyaji, H. *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 051807.
- ³⁷ Lange, H. *Colloid & Polymer Sci.* **1986**, *264*, 488-493
- ³⁸ Charles M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, **2007**
- ³⁹ J.H. Hildebrand, J.H and Scott, R.L. *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold Publishing Corporation, New York, NY, USA **1950**
- ⁴⁰ PPG CR39® product Bulletin, **2006**

Chapitre 4 : Développement d'un capteur de rayonnements UV intégré aux RIPs PCR39®/PMMA

Dans le domaine de la protection du patrimoine, l'un des points importants est la protection contre les rayonnements ultra-violet (UV) et la lumière. Ces derniers sont, en effet, responsables de dégradations irréversibles sur les œuvres. Ces altérations peuvent entraîner, par exemple, une altération des couleurs, notamment sur les colorants ou conduire au jaunissement de matériaux organiques¹⁻². Ce phénomène peut être illustré par la Figure 137 qui représente une peinture dont la moitié droite a été restaurée par retrait de la couche de vernis vieillie qui donnait un aspect jaune à l'œuvre.

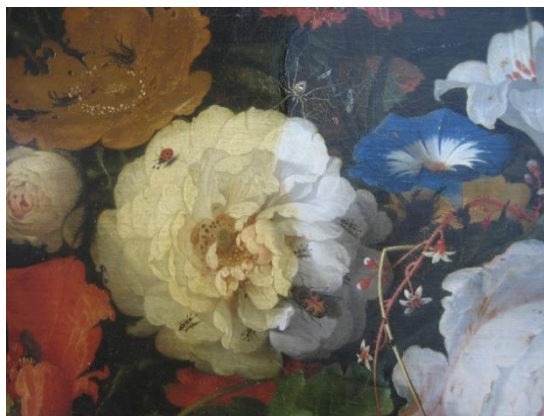


Figure 137 : Tableau « Guirlande de fleurs » au cours de la restauration de son vernis³

La structure chimique des résines en surface peut ainsi être modifiée, par exemple, par la formation de groupements insaturés chromophores sur des résines acryliques utilisées pour la protection d'œuvre d'art⁴.

Afin de protéger les œuvres contre ces rayonnements, deux méthodes ont été envisagées. La première consiste à apporter une protection anti-UV sur un vitrage qui les protégera. Par exemple, un revêtement inorganique chargé de 16 mol% de 2,2'-dihydroxy-4-méthoxy-benzophénone, composé organique absorbant les UV, peut être réalisé par procédé sol-gel à partir de phényltrialcoxysilane et de tétraéthoxysilane. L'ensemble est déposé à la surface du verre par spin coating. Le chromophore organique absorbe alors les rayonnements UV⁵. Les vitres de protection destinées aux musées, et produites par des sociétés telles que Schott (Mirogard®) ou encore Tru Vue (Optium® Museum Acrylic) apportent également cette protection anti-UV. Pour cela, Tru Vue pulvérise une nanocouche uniforme d'oxyde de zinc sur la surface de son verre acrylique formant ainsi des filtres interférentiels⁶. L'oxyde de zinc absorbe alors efficacement les UV comme l'atteste son usage en tant que tel dans d'autres domaines tels que le textile⁷ ou la dermatologie (crème solaire)⁸.

La seconde méthode de protection des œuvres contre les UV est de contrôler et prévenir leur exposition à ces rayonnements. A cette fin, l'utilisation de détecteurs d'UV est nécessaire. Ils alertent alors les conservateurs lorsqu'une trop grande quantité d'UV est détectée sur l'œuvre, avec un signal électrique ou visuel.

I-Les capteurs de rayonnements UV

Ces capteurs sont commercialisés sous diverses formes, comme, par exemple, l'appareil Lux-UV mètre (ATLANTIS France) qui mesure ponctuellement les UV en un lieu précis. Bien que programmables pour réaliser des mesures à intervalles de temps réguliers, ces capteurs nécessitent l'intervention d'un opérateur pour leur installation. Ces appareils ont un coût relativement élevé (environ 1000 €). D'autres systèmes ont également été développés tels que les dosimètres. Ces derniers permettent de donner une information sur une dose cumulée d'irradiation contrairement aux capteurs qui fournissent une mesure instantanée. Plusieurs types de dosimètres^{9,10} et capteurs UV ont été décrits dans la littérature. Dans le reste dans notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux capteurs.

I-1. Les capteurs à transduction électrique

Ces capteurs à transduction électrique sont les plus fréquemment décrits. Ils transforment en réponse électrique l'excitation UV qu'ils reçoivent. Ce phénomène, appelé effet photoélectrique, correspond à l'émission d'électrons par un matériau lorsque celui-ci est exposé à la lumière. Le matériau, souvent un métal, absorbe le photon dont d'énergie $h\nu$ est fournie à un électron de la couche de valence afin que ce dernier puisse être extrait. Bai et al¹¹ ont ainsi réalisé un capteur performant en alignant des nanotubes de ZnO, matériau piézoélectrique et semi-conducteur, entre des électrodes d'argent à l'échelle microscopique (30 μm de longueur). En présence de rayonnements UV d'une intensité de $4,5 \text{ mW.cm}^{-2}$, une intensité électrique est alors mesurée entre les deux électrodes (Figure 138).

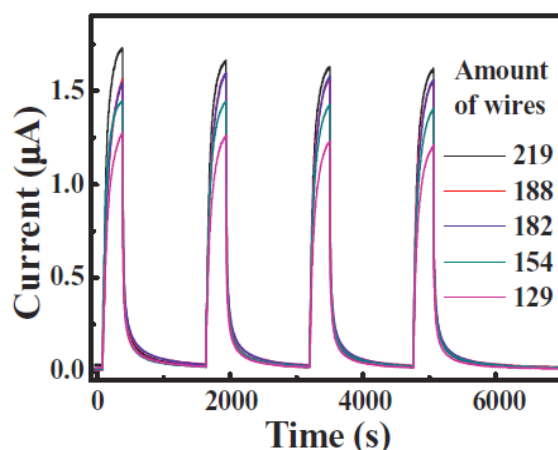


Figure 138 : Réponse du capteur lors d'irradiations UV successives de $4,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ en fonction du nombre de nanotubes (129 à 219) connectés en parallèle sur les électrodes

La réponse électrique du capteur dépend de la quantité de nanotubes de ZnO alignés entre les électrodes et, lorsque l'irradiation est arrêtée, le courant disparaît rapidement en 0,9 s. Des nanobandes de ZnO ont également été utilisées¹². Pour cela, du poly(chlorure de

diallyldiméthylammonium) a été électrodéposé en surface des nanostructures. Puis, du polystyrène sulfonate (PSS) chargé négativement est adsorbé par immersion sur la couche de poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) adsorbée à la surface des nanobandes de ZnO. La présence du PSS augmente d'un facteur 5 la réponse du détecteur induite par les UV. Cela a été expliqué par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorbance à 250 nm et la possibilité d'avoir des échanges électroniques entre le ZnO et le PSS.

Des capteurs de type semi-conducteur, comme les photodiodes, sont également utilisés pour la détection de rayonnements UV. Des films de TiO_2 poreux ont, par exemple, été étudiés¹³. Le dépôt par pulvérisation pyrolytique sur un substrat de verre de plusieurs couches successives d'oxydes d'étain, de titane et de cuivre, permet d'obtenir une jonction n-i-p. Le seul matériau actif est la couche intrinsèque *i* (ici le TiO_2), alors que les couches de semi-conducteurs dopés n (SnO_2) et p (CuO) établissent un champ permettant d'extraire les charges électriques. Des électrodes d'or sont ensuite déposées sur le matériau afin de mesurer sa sensibilité spectrale, c'est-à-dire le rapport entre le signal électrique de sortie (A) et le flux énergétique incident (W), lors de son exposition aux UV de $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (Figure 139). L'intensité de la bande à 346 nm caractéristique du TiO_2 anatase dépend du solvant utilisé lors du dépôt par pyrolyse de la couche de TiO_2 . En effet, selon le solvant, une porosité différente des films est obtenue, entraînant une réponse différente du capteur. Plus la porosité de la couche de TiO_2 est faible et plus la réponse du capteur est sensible.

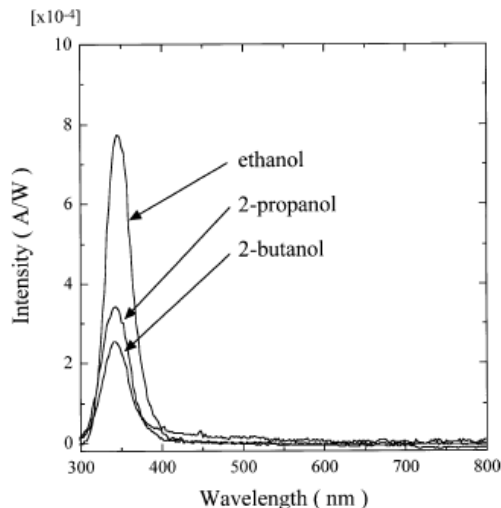


Figure 139 : Réponse du capteur préparé avec une couche de TiO_2 déposée à partir de différents solvants.

Outre les oxydes métalliques, un autre semi-conducteur a été également largement étudié, le nitrure de gallium (GaN). En effet, le GaN est un bon candidat pour ce type d'application car il est très sensible aux longueurs d'onde inférieures à 365 nm. Ainsi, Asif Khan et al¹⁴ ont développé un capteur composé d'une couche de nitrure d'aluminium de $0,1 \mu\text{m}$ sur laquelle $0,8 \mu\text{m}$ de GaN a été déposé.

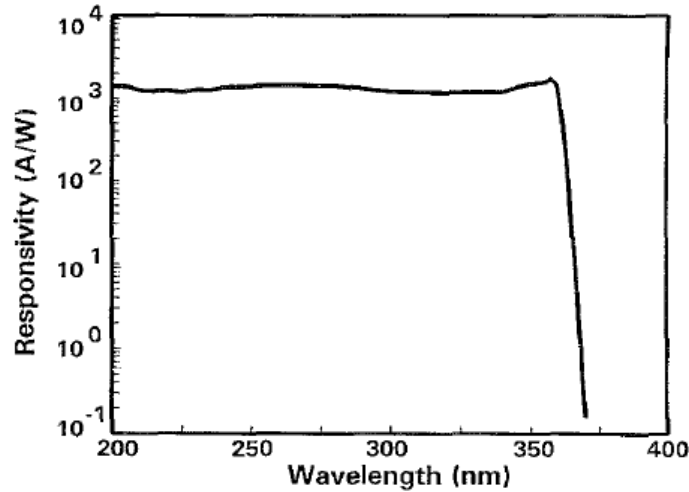


Figure 140 : Réponse spectrale du détecteur de type GaN lors de son irradiation avec une lampe au xénon

La réponse du capteur est élevée et constante, à environ 1000, jusqu'à 200 nm lorsque les longueurs d'onde sont inférieures à 365 nm. Ainsi, par rapport aux oxydes métalliques¹³, le nitrure de gallium offre une gamme de détection aux UV plus importante.

De nombreuses autres études font référence à l'utilisation du GaN dans différentes architectures pour la photodétection des UV. Par exemple, dans une structure métal-semi-conducteur-métal^{15,16,17}, le titane, le platine ou l'aluminium peuvent être déposés sur la couche de GaN et permettent d'obtenir une détection avec un rendement élevé entre l'intensité d'irradiation et la réponse du détecteur.

Malgré la sensibilité de ces capteurs d'UV entre 200 et 365 nm, ils présentent certains inconvénients. En effet, un appareillage de mesure supplémentaire, de type potentiomètre, est nécessaire pour traduire électriquement la présence de ces longueurs d'onde. De plus, leur mise en œuvre demande un contrôle parfait des méthodes de déposition sous forme de couches minces, souvent coûteuses. Afin de réduire les coûts, des capteurs équivalents dans lesquels la réponse électrique est remplacée par une réponse optique, utilisant des composés photoluminescents apparaissent comme une solution alternative.

I-2. Les capteurs à transduction optique

Certains composés organiques ou inorganiques, lorsqu'ils sont éclairés par des rayonnements UV, absorbent une partie de ces UV et des électrons passent d'un état fondamental S_0 à un état excité S_1 . Cette étape est suivie d'une relaxation vibrationnelle, c'est-à-dire le retour des électrons sur un niveau de plus basse énergie suivant un processus non radiatif. La désexcitation peut ensuite se poursuivre via d'autres processus non radiatifs,

comme des collisions avec les molécules de solvant ou des échanges vibrationnels avec les molécules environnantes à l'état solide ou via des processus radiatifs. Le diagramme de Jablonski (Figure 141) schématise les différents mécanismes de retour à l'équilibre après excitation (absorption).

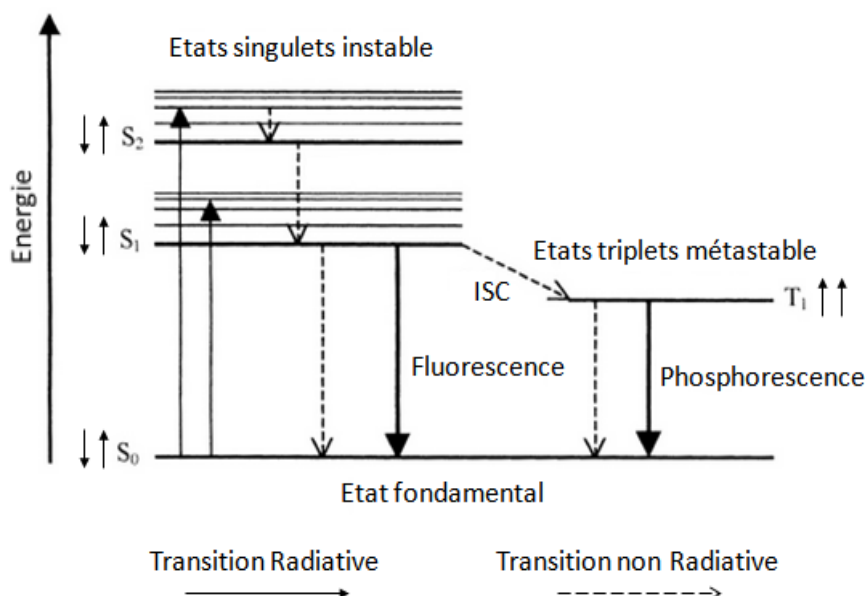


Figure 141 : Diagramme de Jablonski.

Lors du retour des électrons au niveau électronique fondamental par une transition entre deux états singulets (S), certaines molécules fluorescent. Si l'émission se produit entre deux états de multiplicités différentes (triplet T_1 – singulet fondamental S_0), alors les molécules phosphorescent. La phosphorescence implique une inversion de spin de l'un des électrons. La principale différence entre la fluorescence et la phosphorescence est la durée de vie de leur état excité. En fluorescence, elle est comprise entre 10^{-12} et 10^{-6} seconde tandis que celle de la phosphorescence est plus longue, de 10^{-6} à 10 secondes. De manière générale, ces désexcitations entraînent l'émission d'un photon moins énergétique que le photon absorbé. Ainsi, la longueur d'onde d'émission est toujours plus grande que celle de l'onde absorbée.

Les composés organiques fluorescents sont des composés polyaromatiques¹⁸ tels que les dérivés d'anthracène¹⁹ ou encore de fluorène²⁰. En effet, la rigidité de leur structure moléculaire limite les processus non radiatifs et les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ possibles entre les liaisons π conjuguées font que ces composés émettent dans le visible. Certains composés inorganiques peuvent également fluorescer. Parmi eux, les quantum dots sont des semi-conducteurs nanostructurés dans lesquels les électrons sont confinés dans une région de quelques dizaines de nanomètres²¹. Ce confinement leur confère des propriétés proches de celles d'un atome. Les plus étudiés sont à base de CdSe dont la synthèse de nanocristaux de taille ajustable est parfaitement maîtrisée. La variation de leur taille permet de couvrir une gamme d'émission s'étendant de 480 à 680 nm. Ainsi, Daboussi et al²² ont montré que,

d'une part, la taille des nanoparticules de CdSe/ZnS influence leur longueur d'onde d'émission et, d'autre part, que leur fluorescence dépend de l'état de surface de la nanoparticule. Pour cela, une coquille de ZnS a été ou non ajoutée autour du cœur de CdSe²³.

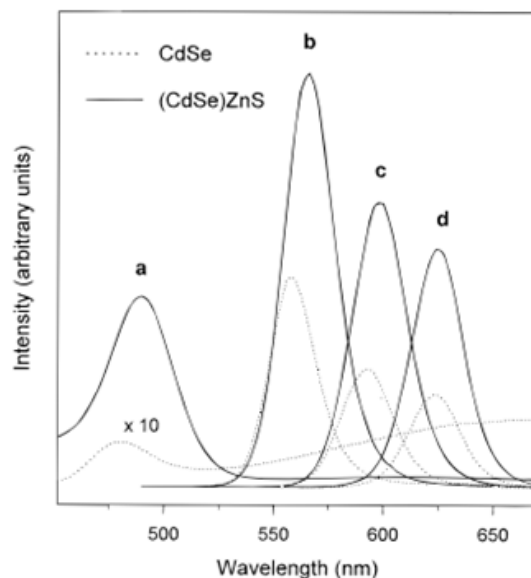


Figure 142 : Spectre d'émission de nanoparticules de taille (a) 23, (b) 42, (c) 48 et (d) 55 Å avec ou sans coquille de ZnS

L'augmentation du diamètre des nanoparticules de 23 à 55 Å décale les longueurs d'onde d'émission de 480 à 630 nm (Figure 142). De plus, la synthèse d'une coquille de ZnS permet d'obtenir des intensités d'émission 30 à 50 fois plus importantes. Une couche organique peut également être synthétisée à la surface des nanoparticules de CdSe pour ensuite les disperser au sein d'un film de polystyrène. Pour cela, un amorceur de polymérisation radicalaire contrôlé (NMP) a été greffé à la surface des nanoparticules, puis la polymérisation du styrène a été amorcée à partir des nanoparticules modifiées²⁴. La fluorescence des nanoparticules n'est donc pas modifiée par leur insertion dans la matrice polymère. Par ailleurs, du polyméthacrylate de diméthylaminoéthyle (PDMA) a été ajouté à une solution de nanoparticules de CdSe stabilisées par des ligands d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO)²⁵. Un échange entre le ligand et le polymère a alors lieu et l'intensité de fluorescence émise augmente lorsque la masse molaire du PDMA augmente jusqu'à 10 000 g.mol⁻¹. Par contre, lorsque la masse molaire du polymère dépasse 35 000 g.mol⁻¹, l'intensité émise diminue. L'augmentation de la taille des nanoparticules avec l'augmentation de la masse molaire du PDMA permet de conclure sur sa présence en surface. Ainsi, la présence du polymère peut amplifier la fluorescence des nanoparticules mais elle peut aussi, selon les caractéristiques de ce dernier, la diminuer voire la supprimer. Il est donc important de contrôler la taille des chaînes en surface des nanoparticules.

Enfin, les terres rares ont également été utilisées pour leurs propriétés de fluorescence. Ces éléments, correspondant aux lanthanides, sont stables principalement

sous la forme de cations trivalents Ln^{3+} . Leur fluorescence est due aux transitions électroniques au sein de leur couche électronique 4f partiellement remplie. Les émissions de fluorescence correspondantes sont détectées sur une large gamme spectrale allant de l'UV (Gd^{III}) au visible (Sm^{III} , Eu^{III} , Tb^{III} , Dy^{III} , Tm^{III} , Er^{III} , Ho^{III}) et au proche IR (Pr^{III} , Nd^{III} , Ho^{III} , Er^{III} , Yb^{III}). Le gadolinium émet dans l'UV car sa couche 4f est à moitié remplie. La Figure 143 présente les différentes transitions des ions lanthanides présentant une ou plusieurs bandes d'émission dans le visible²⁶.

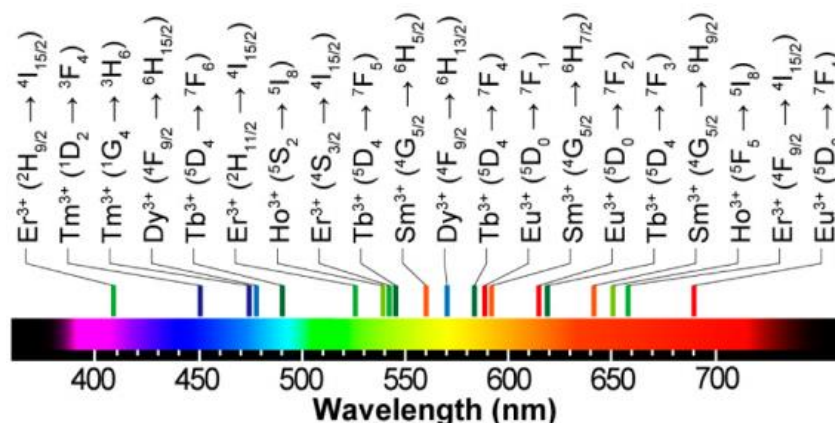


Figure 143 : Principales transitions des ions lanthanides conduisant à une fluorescence dans le domaine du visible

A l'inverse des composés organiques, les bandes d'émission des lanthanides sont étroites (Figure 144).

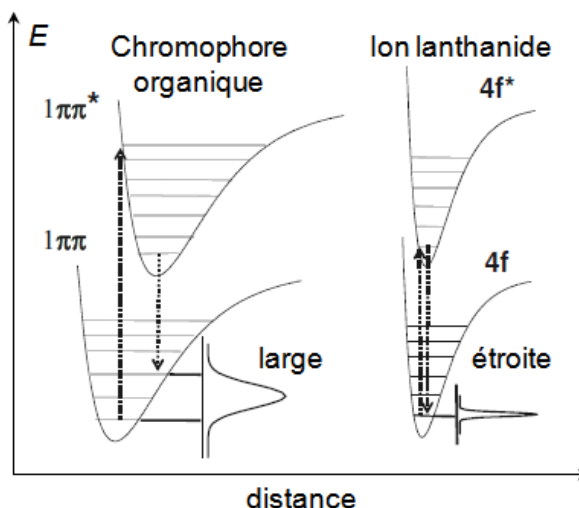


Figure 144 : Comparaison d'un diagramme d'émission d'un chromophore organique (à gauche) et d'un ion lanthanide (à droite)

Cette différence s'explique, notamment, par le fait que les distances internucléaires dans l'état excité ne sont pas modifiées, contrairement aux molécules organiques qui voient leur longueur de liaison augmenter²⁷.

Le principal inconvénient des ions lanthanides est leur faible coefficient d'absorption molaire²⁸. En effet, ce dernier est inférieur à $10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ tandis qu'il atteint entre 50 000 et 200 000 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour les fluorophores organiques. Ce faible coefficient limite donc l'intensité d'émission de fluorescence des ions lanthanide. Ils sont donc utilisés sous forme de complexes²⁹, par exemple. En effet, l'ajout de ligands organiques, tels que des β -dicétone fluorées combinées à une bipyridine ou une phénanthroline³⁰, a permis d'obtenir un « effet antenne ». Ce phénomène correspond à l'absorption par le ligand de l'énergie reçue lors de l'excitation qu'il transfère ensuite à l'ion lanthanide qui émet une fluorescence exaltée à sa longueur d'onde spécifique. Toutefois, la fluorescence de l'oxyde d'euprium³¹ Eu_2O_3 reste faible en raison d'un effet de quenching dû à la forte concentration des ions Eu^{3+} . Sa concentration peut être diminuée en l'utilisant en tant que dopant d'un oxyde métallique comme l'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3). Cela forme alors un environnement favorable aux émetteurs de fluorescence. Ce dopage est possible car les rayons ioniques des lanthanides sont très proches. Un des avantages de l'utilisation de ce type de composé tient au fait que la longueur d'onde d'émission ne dépend pas de la taille des particules, contrairement à celle des quantum dots, mais uniquement du lanthanide utilisé.

Plusieurs voies de synthèse existent pour obtenir ces nanoparticules dopées. Par exemple, des nanoparticules d'oxyde d'yttrium dopées à l'euprium ont été élaborées par pyrolyse à 2100°C ³². Bien que la taille des nanoparticules soit bien contrôlée, cette méthode reste très énergivore. Ces mêmes nanoparticules peuvent également être synthétisées par une voie douce dite polyol³³. Le polyol sert de solvant et d'agent de stabilisation qui limite la croissance des particules et empêche leur agglomération³³. Après dissolution des sels de lanthanides dans le milieu réactionnel, des complexes hexahydratés se forment. La réaction de condensation entre les groupements hydroxyle conduit à la formation d'un oxyde métallique avec élimination d'eau (Figure 145).

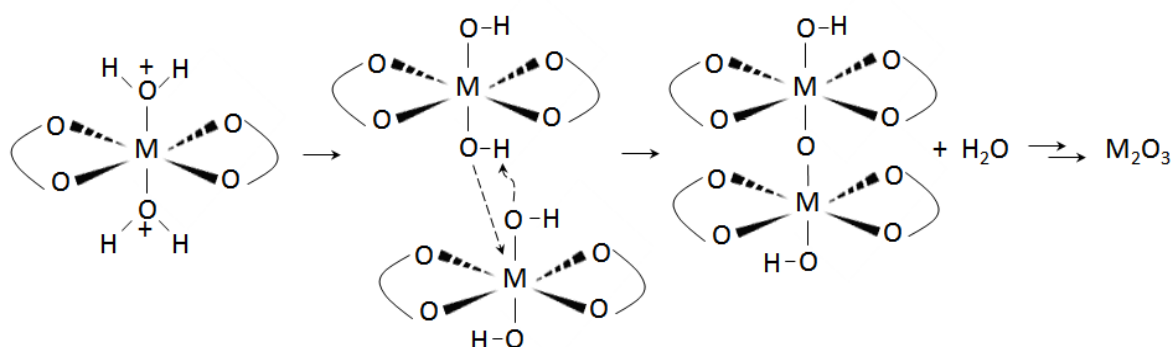


Figure 145 : Schéma réactionnel de formation des nanoparticules d'oxyde métallique

Les particules d'oxydes de terre rare en croissance sont immédiatement chélatées par le polyol, ce qui limite leur croissance et leur agglomération. Les sels de gadolinium étant

hexahydratés, le contrôle de la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel, permet également de limiter la taille des nanoparticules formées. Ainsi, plus la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel est importante, plus la taille des nanoparticules obtenues est grande³⁴.

Cette méthode nécessite donc l'utilisation d'un solvant polaire de permittivité diélectrique ϵ relativement élevée afin d'augmenter la solubilité des sels inorganiques, de température d'ébullition élevée (>190 °C) permettant de réaliser la synthèse à une température élevée et ayant un fort pouvoir réducteur³⁵. Le solvant le plus couramment utilisé est le diéthylèneglycol (DEG).

Pour diminuer la concentration des ions lanthanide au sein des nanoparticules, différents oxydes métalliques peuvent être utilisés comme matrice. La comparaison des oxydes de gadolinium et d'yttrium³⁶ a montré que l'oxyde de gadolinium constitue une meilleure matrice hôte car les propriétés de fluorescence des éléments tels que le terbium et l'euporium y sont conservées (même longueur d'onde d'émission) et exaltées contrairement à ce qui est observé avec la matrice de Y_2O_3 . La très faible différence de rayon ionique entre le gadolinium et l'euporium comparée à celle entre ceux de l'euporium et de l'yttrium explique cette différence de comportement.

Au vu de ces différents composés et méthodes, il nous a semblé judicieux de développer un capteur UV faisant appel aux propriétés de fluorescence. En effet, ces matériaux peuvent être intégrés aux vitrages organiques comme le PCR39® ou le PMMA. Dans un premier temps, la fluorescence de ces deux matériaux et des RIPs les associant a été caractérisée.

II-Capteur tout organique

II-1. Les réseaux PCR39® et PMMA

Les réseaux de PCR39® et de PMMA ont été analysés afin de déterminer leurs comportements suite à une excitation sous UV. Les analyses en spectroscopie UV-visible (Chapitre 1 § V-2.1) ont montré qu'ils absorbent les UV à partir de 300 nm. Il a déjà été montré dans la littérature que le PMMA, lors d'une excitation à une longueur d'onde de 355 nm, émet une très faible émission dans le bleu à 450 nm³⁷. Néanmoins cette valeur très faible ne permet pas d'envisager son utilisation comme capteur optique. Le PCR39® n'a, à notre connaissance, jamais été étudié pour ses propriétés de fluorescence. Des mesures en spectroscopie de fluorescence sont donc réalisées (Figure 146).

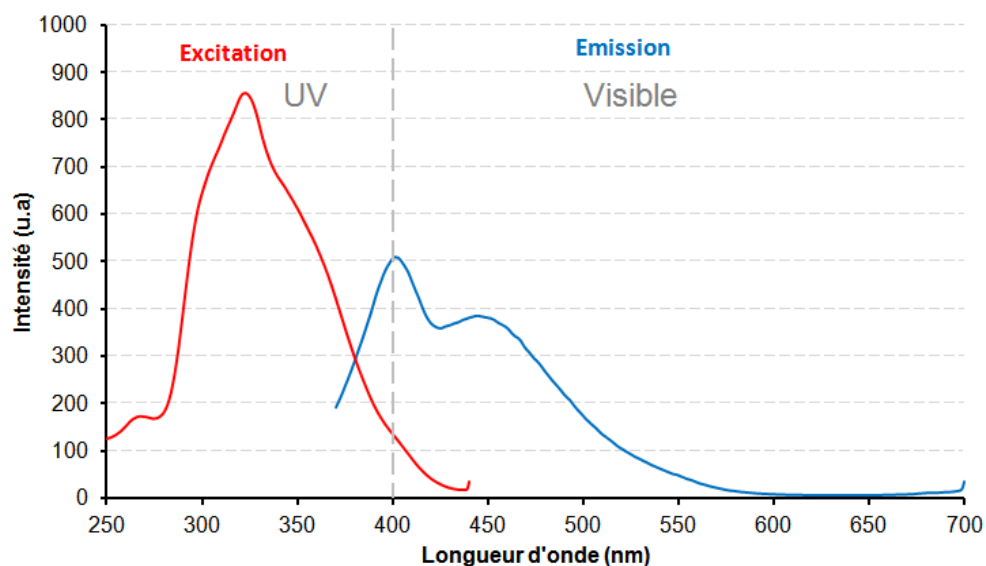


Figure 146 : Spectres d'émission-excitation du PCR39® - $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$

Le spectre d'excitation montre une forte bande centrée à 325 nm, deux autres bandes, déterminées par déconvolution, sont présentes à 365 et 300 nm. Le spectre d'émission a été réalisé en fixant la longueur d'onde d'excitation à 365 nm. Deux principales bandes d'émission sont détectées à 402 et 446 nm entraînant une émission dans le bleu. Le PCR39® peut donc être utilisé pour mettre en évidence la présence d'UV à ces longueurs d'onde.

Les RIPs contenant différentes proportions de PCR39® ont également été caractérisés par spectroscopie de fluorescence. Les spectres d'émission sont réalisés pour une longueur d'onde d'excitation de 365 nm (Figure 147).

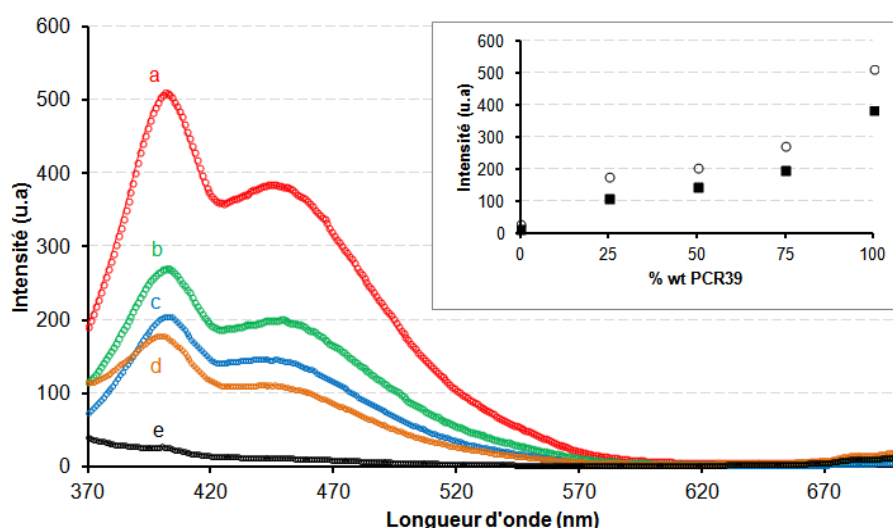


Figure 147 : Spectres de fluorescence des réseaux de (a) PCR39®, des RIPs PCR39®/ PMMA₅ (b) (75/25), (c) (50/50), (d) (25/75) et (e) PMMA₅ – Encart : Intensité des bandes d'émission à (○) 402 nm et (■) 446 nm en fonction de la proportion massique de PCR39®

Quelle que soit la longueur d'onde d'émission, l'intensité émise augmente avec la quantité de PCR39® dans le RIP. Cela était attendu puisque le PMMA n'émet que très faiblement suite à cette excitation dans l'UV. En revanche, l'augmentation des intensités émises n'est pas directement proportionnelle à la proportion massique de PCR39® dans les matériaux. Il est donc possible qu'il y ait un phénomène de quenching lorsque le PCR39® est combiné au PMMA dans les RIPs.

Nous avons souhaité savoir si cette fluorescence pouvait être observée à l'œil nu. Pour cela, les réseaux simples de PCR39® et de PMMA ainsi que les différents RIPs ont été placés sous une source UV émettant à une longueur d'onde de 365 nm (Figure 148).

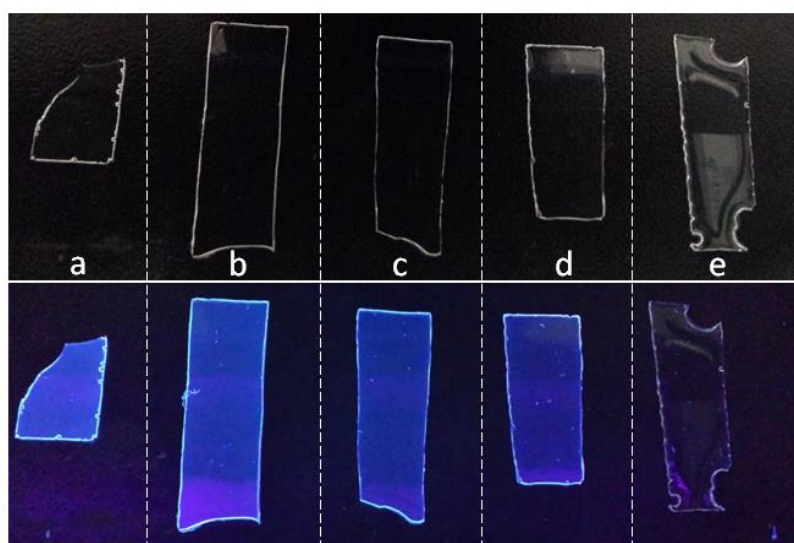


Figure 148 : Images du (a) PCR39® et des RIPs PCR39®/PMMA₅ (b) (75/25), (c) (50/50) et (d) (25/75) et de (e) PMMA₅ sans excitation (en haut) et sous irradiation à 365 nm (en bas)

Lorsque les matériaux ne sont pas exposés à un rayonnement à 365 nm, ils sont tous transparents et incolores. Par contre, lorsqu'ils sont exposés à un tel rayonnement, hormis de réseau simple PMMA₅, ils fluorescent tous dans le bleu. Il n'y a que très peu de différence entre le PCR39® et les RIPs à différentes compositions. Le PMMA₅ n'émet, quant à lui, qu'une très faible émission.

Il semble donc possible d'utiliser les RIPs PCR39®/PMMA comme capteur UV, ces derniers étant capable de fluorescer après une excitation sous UV. Toutefois, pour le développement d'un capteur efficace, il faudrait pourvoir exalter cette fluorescence. Pour cela plusieurs autres voies ont ensuite été étudiées afin d'intégrer dans ces matériaux des composés fluorescents sensibles à d'autres longueurs d'ondes que celles du PCR39®. Deux composés sensibles ont été développés et étudiés, le premier organique (le 9,10-diphénylanthracène) et le second inorganique (nanoparticule à base de lanthanide).

II-2. Le 9,10 diphénylanthracène

Souhaitant intégrer des composés organiques luminescents dans les matériaux précédemment synthétisés, nous avons, tout d'abord, cherché à identifier ceux qui étaient susceptibles d'être solubles dans les monomères MMA ou CR39®. En effet, nous ne souhaitons pas inclure de solvant dans la synthèse de ces matériaux. En tenant compte de cette contrainte, nous avons identifié le 9,10 -diphenylanthracène (DPA) (Figure 149) comme candidat potentiel.

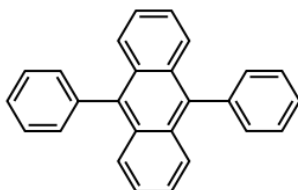


Figure 149 : Formule chimique du 9,10 -diphénylanthracène

Lorsqu'il est excité à 376 nm, c'est-à-dire quasiment la même longueur d'onde d'excitation que le PCR39®, le DPA émet dans le visible entre 400 et 500 nm³⁸, entraînant une coloration bleue. De plus, son rendement quantique est très élevé, de l'ordre de 90% dans l'éthanol^{39,40}. Le DPA est d'ailleurs souvent utilisé comme standard pour calibrer la fluorescence émise par d'autres composés^{41,42} tels que le 2,7-dipyrène-9,9'-diphényl fluorène. Enfin, le DPA est souvent utilisé comme composé de base dans la fabrication de diodes électroluminescentes organiques bleues^{43,44}. Il a également déjà été introduit dans du polynorbornène⁴⁵ pour la fabrication d'un dispositif électroluminescent de plus grande stabilité. Pour cela, une fonction polymérisable, le (tert-butylphényl)-p-biphenyloxadiazole, a été préalablement introduit dans sa structure. Il a ensuite été copolymérisé avec le norbornène afin d'obtenir un matériau dans lequel ses propriétés de fluorescence sont conservées.

Des RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) d'épaisseur 1 mm contenant respectivement 0,05, 0,10 et 0,15% en masse de DPA par rapport au MMA ont été synthétisés. Lors de la synthèse, le DPA est préalablement solubilisé dans le MMA. Le protocole de synthèse reste par ailleurs identique à celui des RIPs PCR39®/ PMMA₅ (50/50) (cf. Chapitre 1 - §. IV-2).

II-2.1. Caractérisation des matériaux

Le DPA peut éventuellement capter les radicaux au cours de la synthèse des RIPs. Cela entraînerait une modification des différentes polymérisations. Par ailleurs, il pourrait agir comme un plastifiant ce qui se traduirait par une diminution de la T_α des matériaux. Nous avons donc cherché à confirmer ou infirmer ces hypothèses.

Tout d'abord, quelle que soit la quantité de DPA introduite, tous les RIPs obtenus contiennent moins de 1% de fractions solubles lors de leur extraction au soxhlet avec du dichlorométhane pendant 72 h. Lorsque la solution d'extraction est placée sous une lampe UV à 365 nm, une émission bleue, caractérisant la présence du DPA dans les fractions solubles, est observée. Les réseaux sont donc correctement formés et le DPA ne semble pas se comporter comme un inhibiteur de polymérisation, ni être lié de façon covalente aux réseaux.

II-2.1.1. Propriétés mécaniques

Afin de déterminer si le DPA a une influence sur les propriétés mécaniques du RIP, les différents matériaux ont été analysés en DMA. Leurs valeurs de $\tan \delta$ et modules de conservation ont été comparés à celles du RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) ne contenant pas de DPA (Figure 150 et Figure 151).

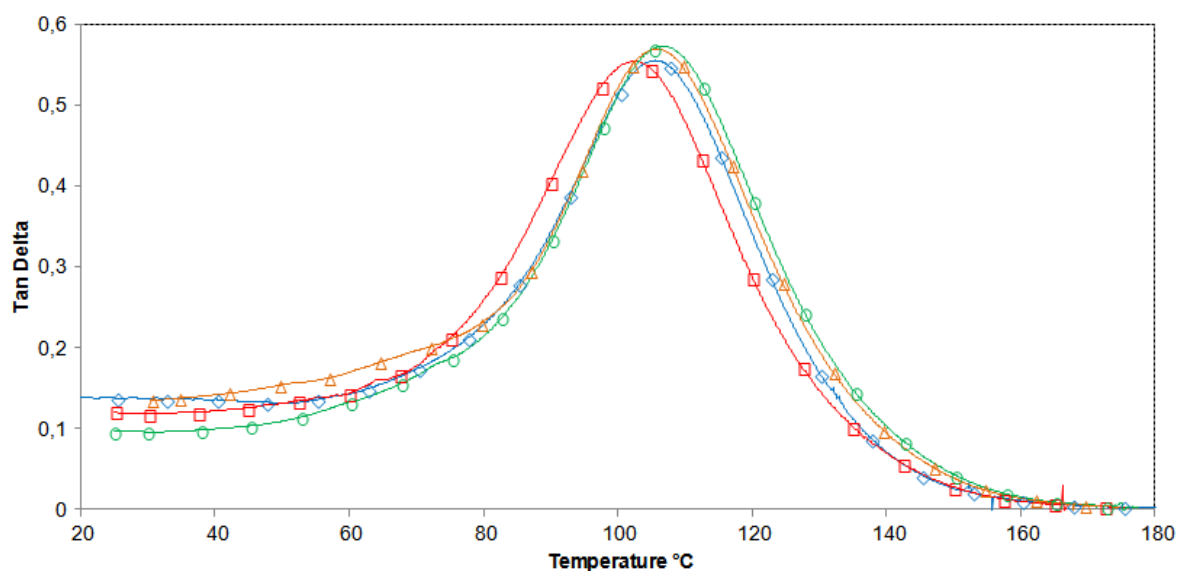


Figure 150 : $\tan \delta$ en fonction de la température des RIPs PCR39®/PMMA₅ (50-50) contenant (\diamond) 0 ; (\square) 0,05 ; (\circ) 0,10 et (\triangle) 0,15 wt% de DPA

Quelle que soit la quantité de DPA ajoutée dans le RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50), la relaxation mécanique du RIP reste inchangée (T_α comprise entre 103 et 106 °C et $\tan \delta \approx 0,56$). Ainsi le DPA introduit au sein des réseaux ne les plastifie pas puisqu'aucune diminution de la valeur de T_α n'est observée. L'analyse des modules de conservation des différents matériaux en fonction de la température montre cependant qu'ils sont légèrement affectés par la présence du DPA.

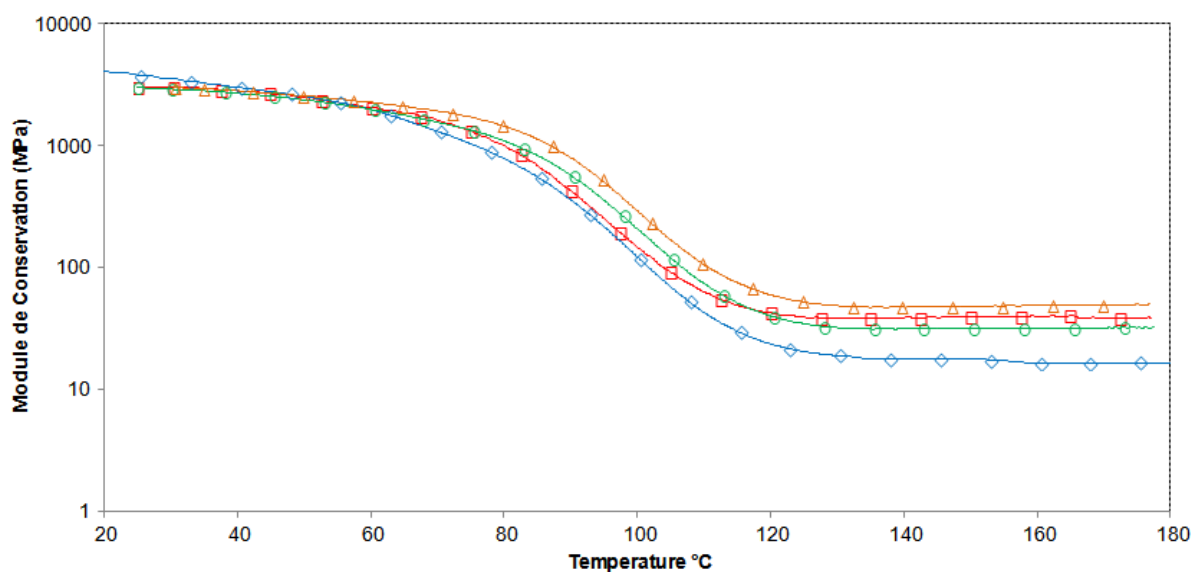


Figure 151 : Modules de conservation en fonction de la température des RIPs PCR39®/PMMA₅ (50/50) contenant ((◇) 0 ; (□) 0,05 ; (○) 0,10 et (△) 0,15 wt% de DPA

L'analyse du module de conservation permet d'interpréter différemment l'effet de l'ajout du DPA. En effet, l'ajout de DPA augmente les valeurs des modules du RIP et cela sur toute la gamme de température considérée et, notamment, au plateau caoutchoutique. Cette légère augmentation des modules traduit que l'ajout du DPA semble augmenter le taux de réticulation du RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50).

Finalement la présence du DPA lors de la synthèse des RIPs ne modifie presque en rien les propriétés mécaniques du matériau lorsque ce dernier est introduit jusqu'à 0,15% en masse.

II-2.1.2. Propriétés optiques

Les RIPs PCR39®/PMMA₅ (50/50) contenant du DPA présentent un aspect légèrement bleuté à la lumière du jour (Figure 152).

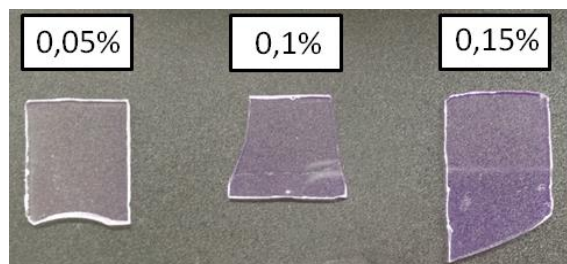


Figure 152 : Image des RIPs PCR39®/PMMA₅ (50/50) contenant différents taux de DPA exposés à la lumière du jour

Cette teinte apparait plus marquée lorsque la quantité de DPA augmente dans le RIP. Afin de quantifier cette observation, des mesures colorimétriques ont été réalisées.

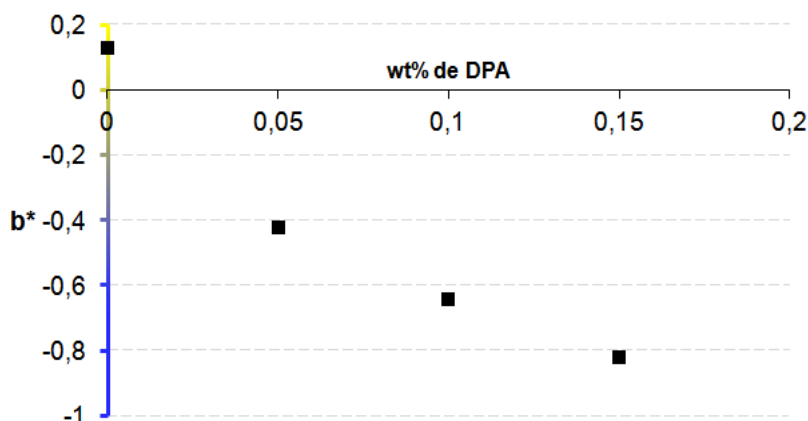


Figure 153 : Mesure colorimétrique sur b* des RIPs PCR39®/PMMA₅ (50/50) en fonction du taux de DPA introduit

La valeur de b* (CIE Lab*) diminue de 0,13 à -0,82 lorsque le taux de DPA augmente de 0 à 0,15 wt% dans le RIP, ce qui correspond bien à une augmentation de la teinte bleue. Ainsi, lorsque le RIP contient 0,05% de DPA la teinte bleutée est quasiment imperceptible.

II-2.1.3. Propriétés de fluorescence

L'absorbance dans l'UV-visible a été préalablement mesurée afin de vérifier que les bandes d'absorbance du DPA ne sont pas modifiées lors de son introduction dans le RIP. Ces mesures nous ont également permis de déterminer la longueur d'onde pour laquelle son absorbance est maximale dans ces conditions (Figure 154).

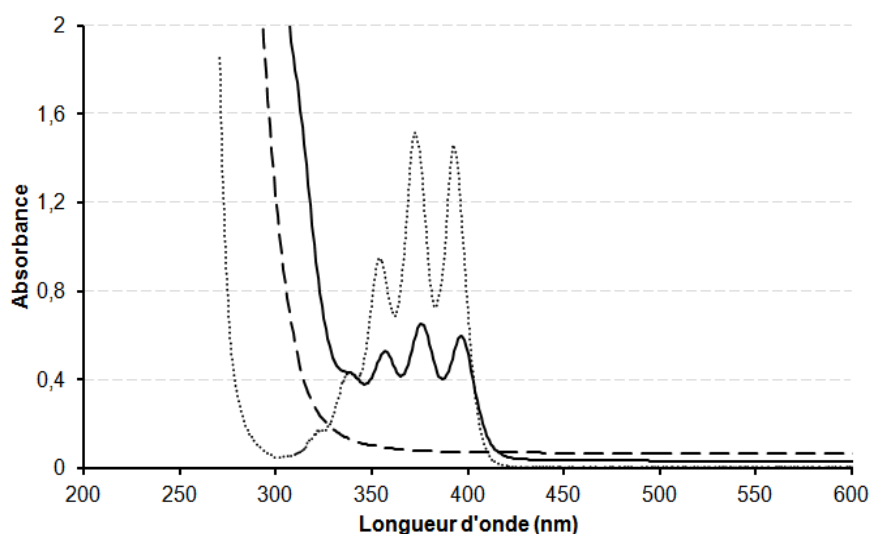


Figure 154 : Spectre d'absorbance du RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) (- - -) sans DPA et (—) avec 0,15 wt% de DPA – (···) DPA (0,15 wt%) en solution dans le cyclohexane –

Le spectre d'absorbance du RIP contenant 0,15% de DPA montre les 3 bandes caractéristiques des transitions $\pi-\pi^*$ du DPA à 397, 376 et 357 nm^{38,46}. L'absorbance maximale correspond à la bande à 376 nm. Les bandes d'absorption du DPA ne sont pas modifiées lorsqu'il est inséré dans le RIP PCR39®/PMMA₅ ou en solution dans le cyclohexane. Ce point confirme que le DPA ne subit pas de modification chimique au cours de la synthèse. Néanmoins, la comparaison des coefficients d'extinction molaire à $\lambda = 376$ nm montre un facteur 10 entre le DPA en solution ($\epsilon = 14000$) et le DPA dans le matériau polymère ($\epsilon = 1400$).

La fluorescence du DPA dans le RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) contenant 0,15 wt% DPA a ensuite été analysée. Au vu des bandes d'absorption du DPA, la longueur d'onde d'excitation a été fixée à 376 nm (bande la plus intense) (Figure 155).

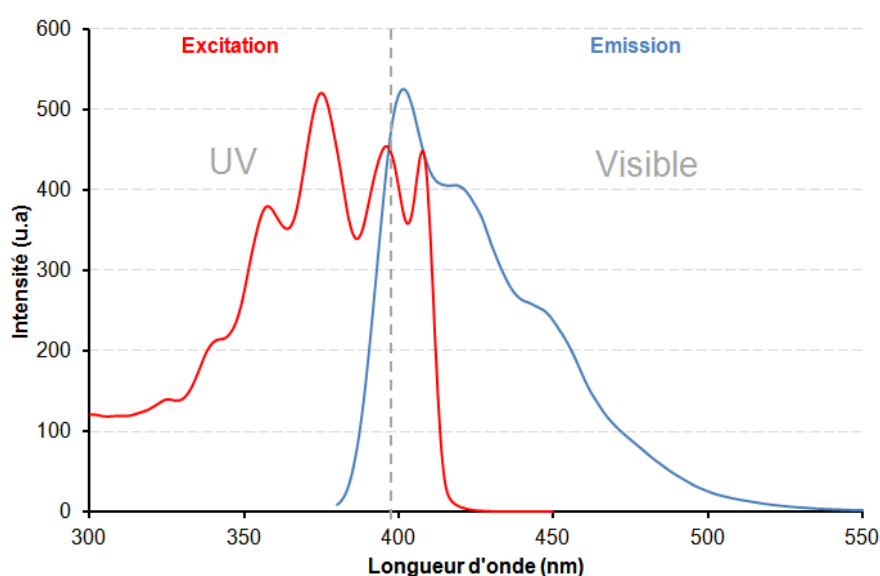


Figure 155 : Spectres d'émission-excitation du RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) à 0,15wt% de DPA

Lors de l'excitation à 376 nm, les spectres d'émission des RIPs contenant différentes quantités de DPA montrent trois bandes à 402, 421 et 446 nm. Ainsi, les RIP PCR39®/PMMA₅/DPA émettent fortement dans le bleu (Figure 156).

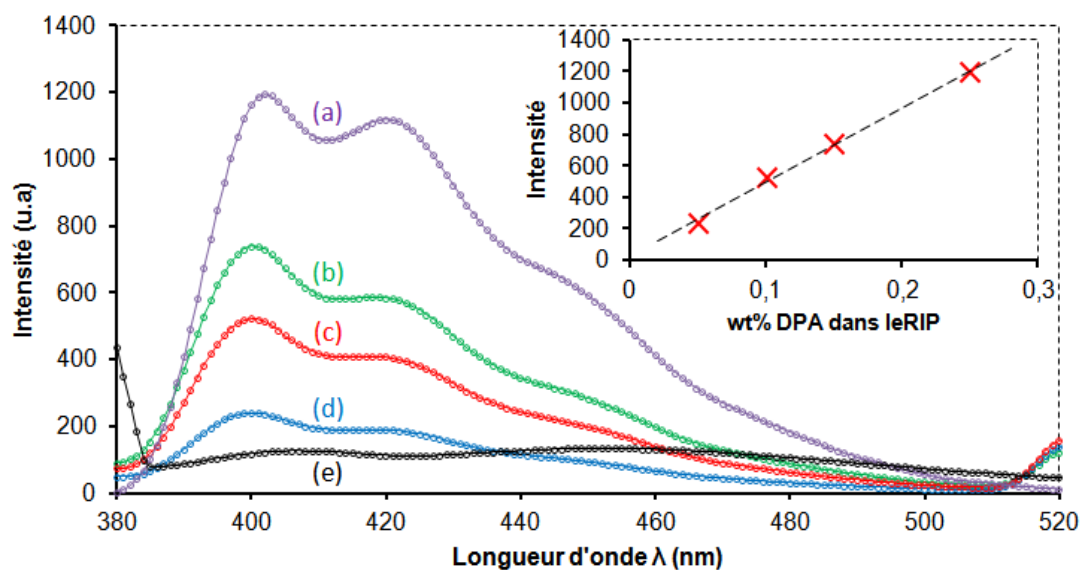


Figure 156 : Spectre de fluorescence de RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) contenant (a) 0,25 (b) 0,15, (c) 0,10, (d) 0,05 wt% et (e) 0% de DPA – Encart : Intensité d'émission à 402 nm en fonction du taux de DPA

L'intensité émise à 402 nm est proportionnelle à la quantité de DPA introduite entre 0,05 et 0,25 wt% (Encart Figure 156). Cette fluorescence se traduit visuellement par un aspect bleu fluorescent des matériaux lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement de longueur d'onde de 365 nm. Ainsi, l'introduction de 0,25% de DPA dans le RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) permet d'augmenter son intensité de fluorescence par un facteur 6, ce qui se voit sur les photos ci-dessous (Figure 157).

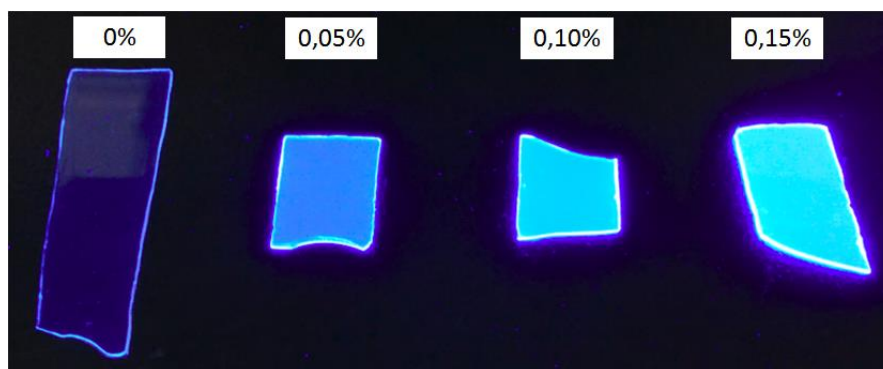


Figure 157 : Images des RIPs PCR39®/PMMA₅ (50/50) contenant différents taux de DPA exposés à un rayonnement à 365 nm – RIP sans DPA à gauche

A ce stade, l'utilisation du DPA comme sonde sensible d'un capteur UV semble possible. En effet, il ne modifie pas les propriétés mécaniques ($T\alpha$, $\tan \delta$) du RIP s'il est introduit à moins de 0,2 wt%, il n'émet pas lorsque le matériau est exposé uniquement aux rayonnements du visible. Par contre, lorsqu'il est excité dans l'UV, sa réponse est assez intense pour pouvoir être détectée à l'œil nu, même avec seulement 0,05 wt% de DPA. Néanmoins, il nous faut vérifier sa résistance au vieillissement. Sa structure moléculaire à base de cycles aromatiques peut, en effet, laisser présager des phénomènes de dégradation.

Néanmoins son insertion au sein d'un RIP PCR39®/PMMA pourrait fournir une protection suffisante pour les limiter.

II-2.2. Vieillissement du 9,10 diphénylanthracène dans les RIPs

Des RIPs PCR39®/PMMA₅ (50/50) de 250 μm d'épaisseur, contenant 0,05, 0,10 ou 0,15wt% DPA ont été placés dans une enceinte à 25 °C sous 50% d'humidité relative afin de reproduire des conditions standard en musée. L'intensité d'irradiation est fixée à 40 W.m² pendant une semaine (168h). Les spectres d'émission des matériaux ont ensuite été de nouveau enregistrés (Figure 158).

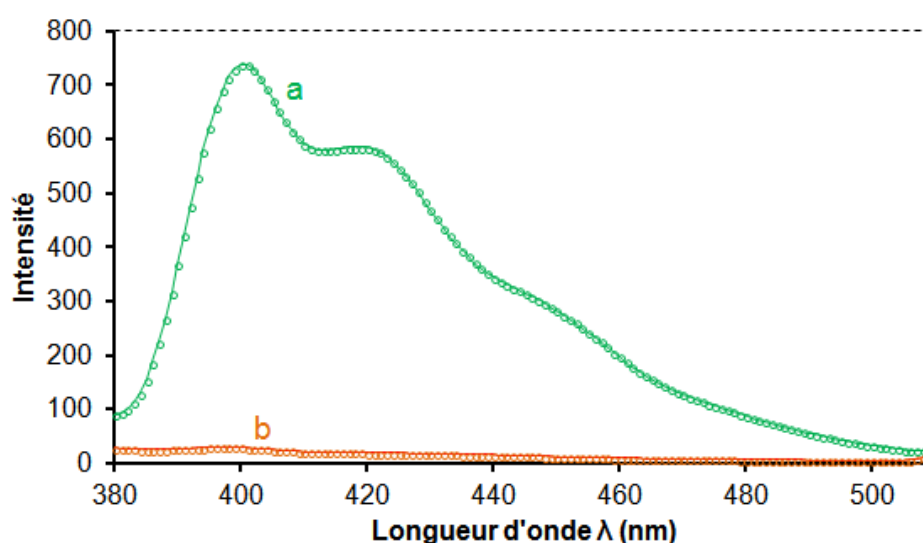


Figure 158 : Spectre de fluorescence de RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) contenant 0,15 wt% de DPA (a) avant et (b) après vieillissement sous excitation à 376 nm

La bande d'émission du DPA a presque totalement disparu après une semaine d'exposition aux UV. En effet, le RIP contenant 0,15 wt% de DPA présentait une intensité de fluorescence initiale d'environ 750 ua qui n'est plus que de 40 ua après vieillissement. Des résultats similaires ont été obtenus avec 0,05 et 0,1 wt% de DPA dans le RIP. Ainsi, bien qu'il soit dans une matrice polymère, le DPA a perdu ses propriétés de fluorescence après 168h d'exposition aux UV. Visuellement, cette dégradation se traduit par la disparition de la lumière bleutée émise lorsque les échantillons sont placés sous une lampe UV émettant à 365 nm (Figure 159).

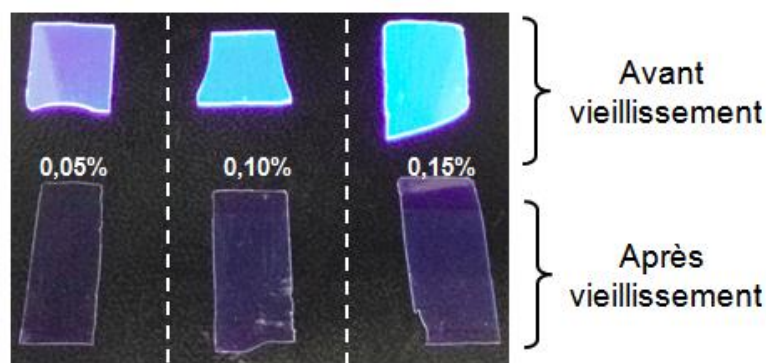


Figure 159 : RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) contenant différentes quantités de DPA (haut) avant et (bas) après leur exposition à 365 nm pendant 1 semaine

Des résultats équivalents ont été obtenus sur ces matériaux vieillis de manière naturelle. Pour cela, des échantillons ont été placés derrière une vitre en verre pendant un an (cf. Chapitre 2 - § II-2). A l'issue de ce temps et quelle que soit la quantité de DPA ajoutée, la fluorescence a presque entièrement disparu, signe de la dégradation du DPA. De plus, contrairement à ce qui est observé lors du vieillissement naturel du RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) (cf Chapitre 2 - § II-2.2.), un fort jaunissement, quantifié par mesure colorimétrique, apparaît sur les matériaux (Figure 160).

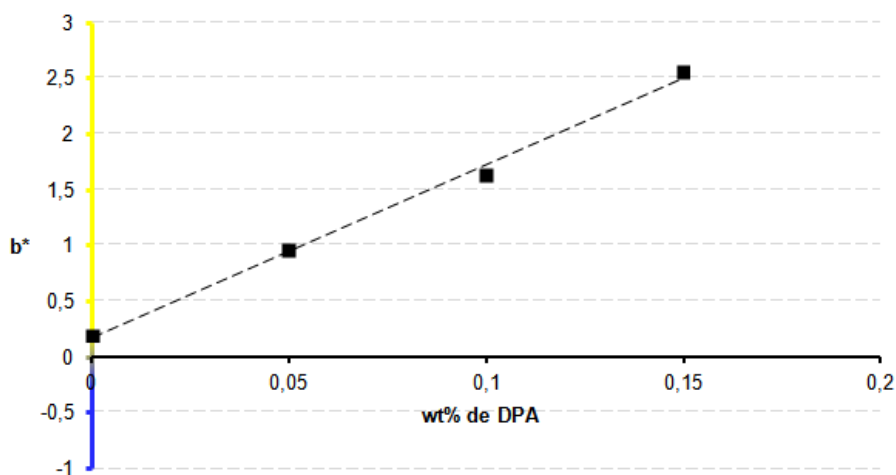


Figure 160 : Valeurs de b^* des RIPs PCR39®/PMMA₅ (50/50) vieillis naturellement pendant un an en fonction du taux de DPA

Le jaunissement des matériaux est proportionnel à la quantité de DPA présente dans les RIPs. La dégradation de ce composé entraîne donc la formation de groupements chromophores.

Ces résultats confirment la faible stabilité du DPA lors de son exposition aux UV et ce malgré son insertion dans une matrice polymère. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature qui rapportent que les composés de type anthracène se dégradent

lorsqu'ils sont exposés à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm⁴⁷, le principal produit de dégradation formé étant l'antraquinone et ses dérivés^{48,49} (Figure 161).

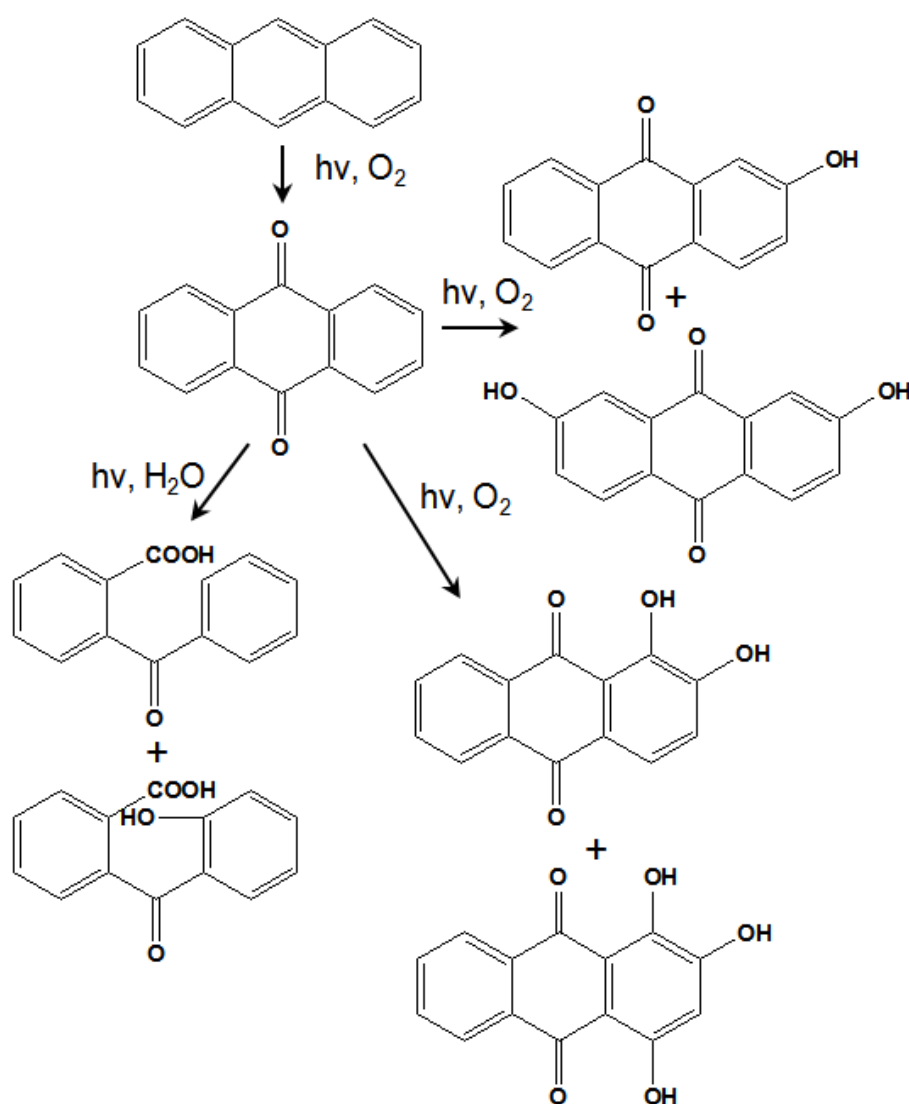


Figure 161 : Schéma réactionnel de la photo-oxydation de l'anthrène

Ainsi, malgré la fluorescence très intense que le DPA émet, il n'est pas envisageable de l'utiliser comme composé sensible pour un capteur UV du fait de sa faible stabilité lors de son exposition aux UV. C'est pourquoi, nous avons ensuite envisagé l'utilisation de composés inorganiques.

III-Capteur hybride : Oxyde de gadolinium dopé

A partir des données de la littérature, nous avons choisi de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées car il n'est pas nécessaire de contrôler précisément leur taille pour obtenir des bandes d'émission précises. De plus, elles peuvent être synthétisées par des réactions de chimie « douce ». Ainsi, nous avons choisi une voie de synthèse polyol pour la formation des nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées soit au terbium, soit à l'euprium.

III-1. Nanoparticules dopées au terbium

Pour la synthèse des nanoparticules de gadolinium dopées au terbium ($\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$), les précurseurs métalliques, des sels de chlorures de gadolinium et de terbium, sont mis en solution dans du DEG à 60 °C pendant au moins 2 h. Le rapport molaire entre les sels de gadolinium et de terbium a été fixé à 90/10. La concentration finale en sels de lanthanide est de 50 g.L⁻¹. La température est ensuite augmentée jusqu'à 102 °C puis une faible quantité de NaOH 3M est ajoutée afin de solubiliser les sels dans le DEG. La solution devient alors instantanément incolore. Les nanoparticules d'oxyde de terre rare sont obtenues après 40 minutes à 140 °C puis 3h20 à 180 °C⁵⁰. La solution finale obtenue est transparente.

III-1.1. Purification des nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$

Afin d'éliminer les ions Tb^{3+} n'ayant pas participé au dopage des nanoparticules de Gd_2O_3 , quatre dialyses successives de 24h de la solution de synthèse ont été réalisées face à des mélanges éthanol/DEG en rapport volumique 90/10 pour les 3 premières dialyses, et face à de l'éthanol pour la dernière. Outre l'élimination des ions Tb^{3+} résiduels, la dialyse permet également le remplacement du DEG ($T_{\text{éb}} = 245\text{ °C}$), par l'éthanol.

Afin de vérifier l'élimination des ions résiduels, le dialysat a été analysé en spectrométrie de fluorescence car les ions terbium émettent à des longueurs d'onde comprises entre 480 et 620 nm sous excitation à 275 nm.

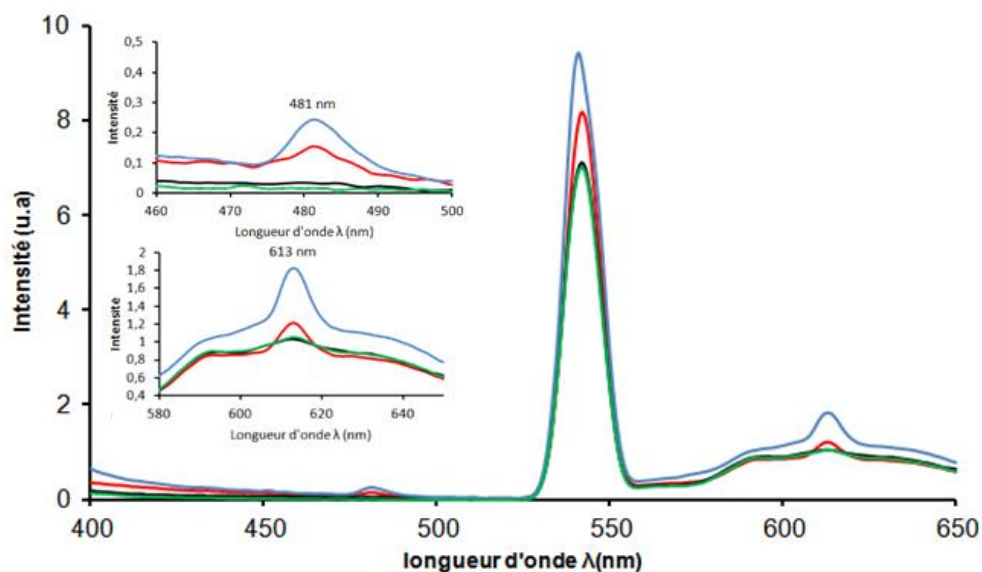


Figure 162 : Evolution des spectres d'émission ($\lambda_{ex}=275$ nm) des dialysats au cours des dialyses successives – Encart : agrandissement des bandes centrées à 481 et 613 nm

Sous excitation à 275 nm, quatre principales bandes d'émission sont détectées à 481, 540, 575 et 614 nm correspondant respectivement aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, 7F_5 , 7F_4 et 7F_3 du Tb^{3+} ⁵¹. La bande intense à 540 nm est également une harmonique de la longueur d'onde d'excitation (275 nm), il est donc difficile de l'exploiter pour analyse. Ainsi, après quatre dialyses successives, les bandes d'émission à 481 et 613 nm ont complètement disparu (Figure 162- Encart). Ainsi, les ions terbium n'étant pas détectés dans le dialysat, on peut supposer qu'ils ont été éliminés des solutions dialysées, ce que nous avons ensuite vérifié. Comme nous le verrons, seuls sont détectés, les bandes d'émission correspondant au terbium incorporé (dopé) dans les nanoparticules de Gd_2O_3 .

Le rendement de la réaction a été estimé à partir des analyses thermogravimétriques en comparant les thermogrammes des solutions après synthèse et après dialyses.

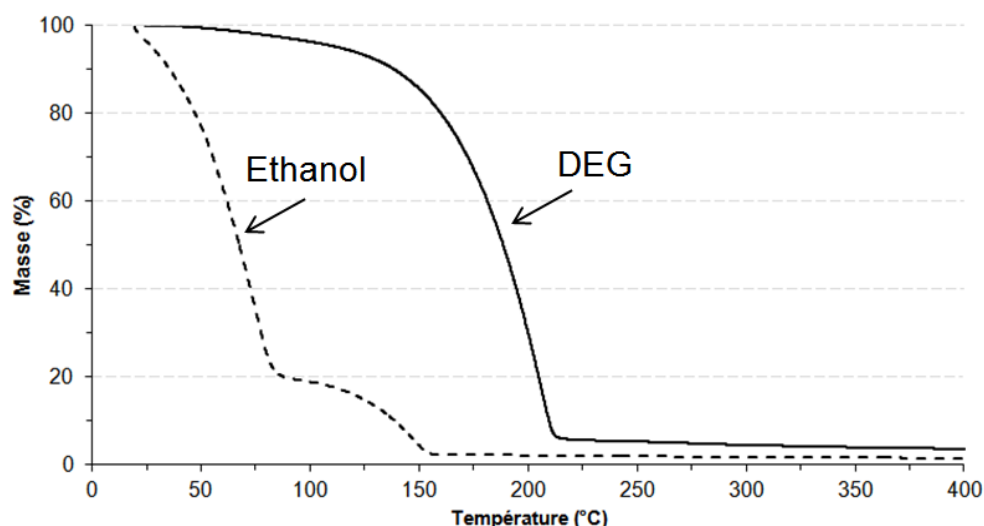


Figure 163 : Thermogrammes des solutions de $Gd_2O_3:Tb$ dans (—) le DEG avant dialyse et dans (---) l'éthanol après dialyse.

La solution de nanoparticule juste après synthèse montre une perte de masse importante à 205 °C, correspondant à l'évaporation du DEG. Le taux massique de résidu mesuré à 400 °C, est de 4,5%, ce qui correspond à une concentration d'environ 53 g.L⁻¹. Initialement, la solution contient 50 g.L⁻¹ de sels de terre rare. L'ensemble de ces composés sont bien retrouvés en fin de synthèse sous forme de nanoparticules et de sels n'ayant pas réagi.

La solution de nanoparticules après dialyse contient environ 80% d'éthanol (quantifié à partir de la perte de masse détectée entre 50 et 75 °C). Elle contient également 18% de DEG qui s'évapore entre 105 et 155 °C. Ce dernier n'est donc pas complètement échangé lors des dialyses. Le pourcentage massique de nanoparticules dans la solution correspond au taux de résidu soit environ 1,5% à 400 °C, correspondant à une concentration dans la solution d'environ 11 g.L⁻¹, le rendement de la réaction est donc d'environ 20%. Cette valeur est proche de celle de 8 g.L⁻¹ trouvée dans la littérature pour une solution initiale de même concentration⁵².

III-1.2. Caractérisation des nanoparticules de $Gd_2O_3:Tb$

La taille des nanoparticules ainsi synthétisées a ensuite été déterminée par une analyse DLS (Figure 164).

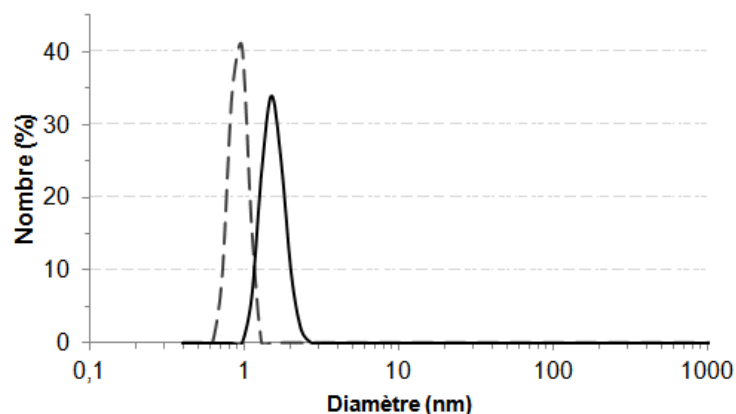


Figure 164 : Mesure de la taille des nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ en diffusion de la lumière (---) avant et (—) après fonctionnalisation par le MPTS.

Le diamètre moyen des nanoparticules est de $0,9 \pm 0,1$ nm. A noter que cette valeur est à prendre avec précaution du fait de la limite basse de détection de la méthode utilisée (0,3 nm). Cette valeur est inférieure à celle donnée dans la littérature (3,5 nm)⁵². Cette différence peut s'expliquer par la faible quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel et provenant principalement de la solution de NaOH. En effet, par rapport aux conditions préconisées, deux à trois fois moins de solution de NaOH ont été nécessaires pour obtenir une dispersion correcte des sels en début de synthèse. Or plus la quantité d'eau lors de la synthèse est faible, plus la taille finale des nanoparticules synthétisées est faible³⁴. Il est à noter que les nanoparticules ne s'agglomèrent pas au cours de leur purification.

Nous avons donc synthétisé des nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées au terbium $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ d'une taille d'environ 1 nm. A ce stade de l'étude, elles sont en solution dans l'éthanol à la concentration de 11 g.L^{-1} .

Dans la suite de cette étude, les nanoparticules luminescentes doivent être dispersées dans une matrice polymère, comme nous l'avons fait avec les nanoparticules de silice dans le chapitre précédent. Il est donc nécessaire de préalablement modifier leur surface afin de pouvoir les disperser correctement. La fonctionnalisation par le MPTS ayant conduit à des résultats concluants, une méthode similaire a été appliquée à ces nouvelles nanoparticules. Ainsi, la présence de fonctions méthacrylate en leur surface devrait permettre de les disperser dans le MMA et de réticuler le PMMA au cours de la synthèse.

III.1.3. Modification de la surface des nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$

La modification de la surface de nanoparticules luminescentes n'est pas nouvelle puisque ces dernières sont fréquemment utilisées en imagerie médicale. Ainsi, pour leur

conférer des propriétés de reconnaissance spécifique, leur surface est préalablement modifiée. Par exemple, Gunn et al⁵³ ont greffé sur des nanoparticules un peptide spécifique permettant ensuite d'imager des lymphocytes T lors d'un IRM.

Dans notre étude, le 3-méthacryloxypropyl triméthoxysilane (MPTS) a été utilisé pour fonctionnaliser la surface des nanoparticules d'oxyde de terre rare. Le couplage se fait par réaction entre les fonctions hydroxy en surface des nanoparticules et celles présentes sur l'organosilane selon le protocole décrit au Chapitre 3 (cf. § II-3.2.) (Figure 165).

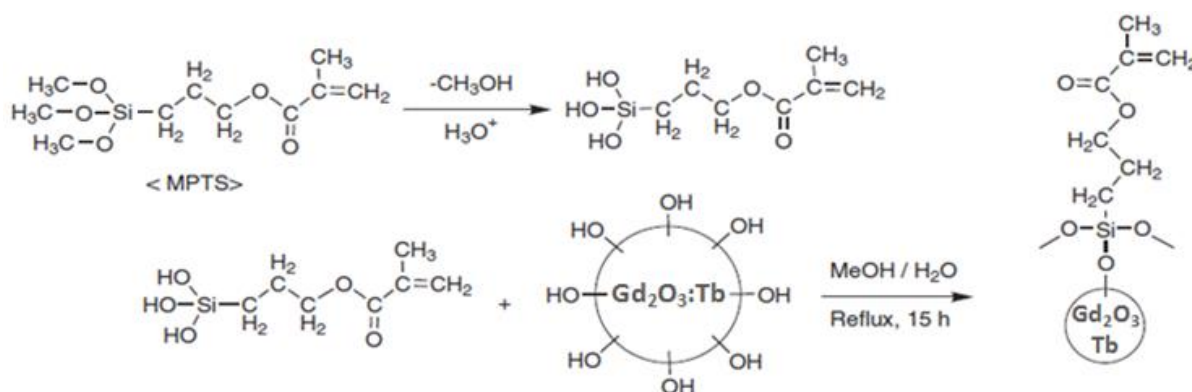


Figure 165 : Schéma de fonctionnalisation des nanoparticules de $Gd_2O_3:Tb$ par le MPTS

Le rapport entre le nombre de moles de MPTS et le nombre de nanoparticules $Gd_2O_3:Tb$ a été fixé à 100 (cf. Chapitre 3 - § II-3.2.1.). Par contre, les nanoparticules étant en solution dans l'éthanol, il n'a pas été nécessaire d'ajouter un co-solvant pour obtenir une solution homogène. Ainsi, le MPTS est introduit dans la solution de nanoparticules $Gd_2O_3:Tb$ et la solution est portée à reflux sous agitation pendant 15 h. Après fonctionnalisation, la solution a été analysée en DLS afin de déterminer la taille des nanoparticules après greffage du MPTS (Figure 164).

Après leur modification, le diamètre des nanoparticules est de $1,6 \pm 0,3$ nm. L'augmentation de la taille des nanoparticules de 0,9 à 1,6 nm confirme que ces dernières ont bien été modifiées. A titre de comparaison, lors de la fonctionnalisation des nanoparticules de silice, leur diamètre augmentait d'environ 5 nm. Cette différence peut s'expliquer, notamment, par des différences de densité de groupements OH en surface de la nanoparticule⁵⁴. Il n'y a donc pas d'agrégation des nanoparticules au cours de la fonctionnalisation. Afin de vérifier le greffage, la solution de nanoparticules a été concentrée puis séchée au four 1 h à 100 °C. Le produit obtenu a été ensuite analysé par TGA (Figure 166).

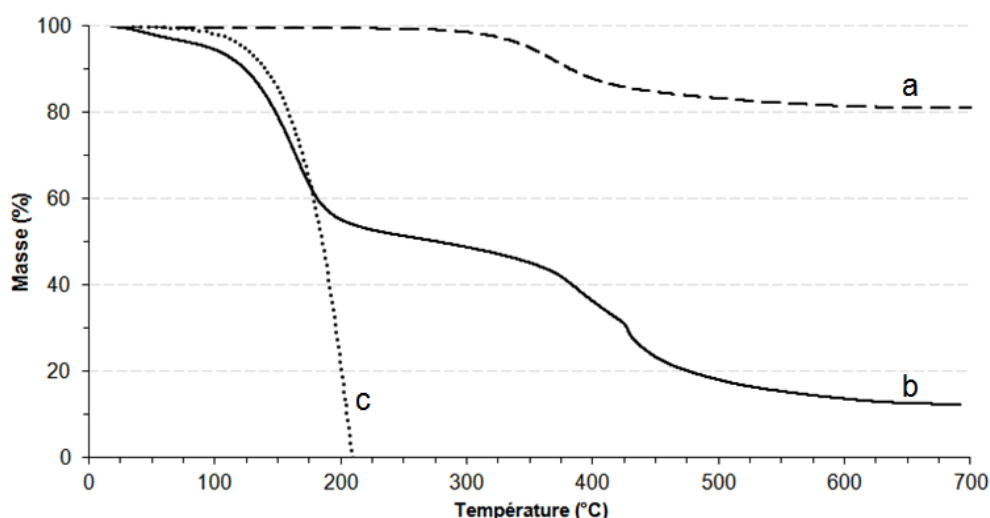


Figure 166 : Thermogrammes des nanoparticules de (a) SiO_2 -MPTS (b) Gd_2O_3 :Tb-MPTS et (c) MPTS

Comme nous l'avons montré sur les nanoparticules de silice, la fonctionnalisation par le MPTS peut être quantifiée à partir de la perte de masse détectée à 330 °C (cf. Chapitre 3 - § II-3.1.). La première perte de masse détectée à partir de 150 °C sur le thermogramme des nanoparticules de Gd_2O_3 :Tb correspond au DEG résiduel qui ne peut pas être éliminé dans les conditions de séchage que nous avons utilisées. La seconde perte de masse à partir de 360 °C correspond à la dégradation du MPTS greffé à la surface des nanoparticules. Le calcul effectué à partir des données de TGA donne un taux de greffage du MPTS de 91% lorsque le rapport initial, entre MPTS et les nanoparticules Gd_2O_3 :Tb est de 100. A titre de comparaison, un taux de greffage de 83% avait été trouvé lors de la fonctionnalisation des nanoparticules de silice dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi la méthode de fonctionnalisation des nanoparticules est également adaptée à celles d'oxyde de terre rare.

Les nanoparticules de Gd_2O_3 :Tb ont été modifiées en introduisant différentes proportions de MPTS (rapports $n(\text{MPTS}) / \text{nanoparticules de } \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ = 1000, 500 ou 100) afin de déterminer l'effet de ce paramètre sur les propriétés de fluorescence des nanoparticules modifiées (Figure 167).

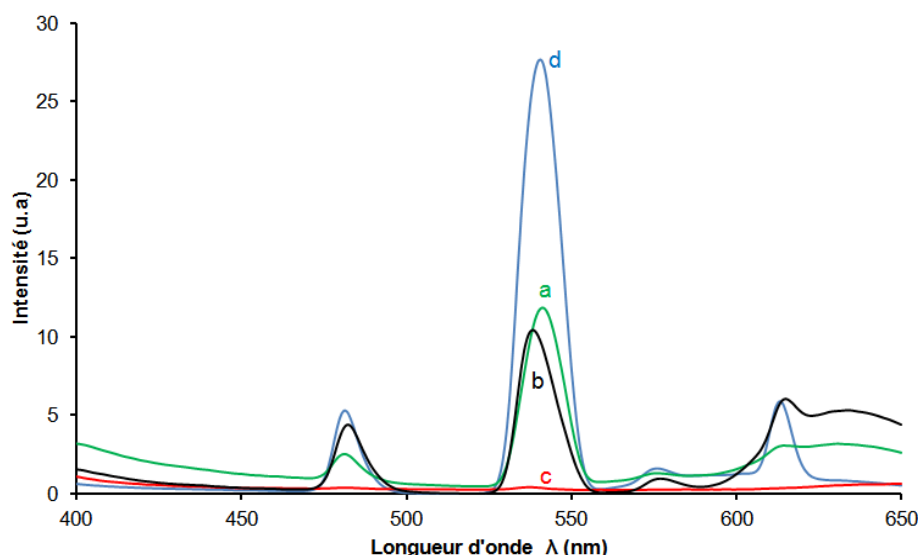


Figure 167 : Spectre d'émission des nanoparticules de $Gd_2O_3:Tb$ -MPTS modifiées avec le MPTS introduit avec un rapport de (a) 100, (b) 500 et (c) 1000 et (d) avant fonctionnalisation

Lorsque le rapport est de 100, les intensités des bandes d'émission à 481 et 613 nm sont proches de celles mesurées sur les nanoparticules avant leur fonctionnalisation. Ces intensités sont divisées par 2 lorsque le rapport passe de 100 à 500. Par contre, lorsque la quantité de MPTS correspond à un rapport de 1000, les bandes d'émission des nanoparticules disparaissent. Le MPTS semble donc écranter la fluorescence des nanoparticules modifiées. Dans ce cas, les mesures thermogravimétriques montrent que le taux de greffage n'est que de 20%. Ce résultat est logique car le MPTS est en quantité beaucoup plus importante que le nombre de sites OH disponibles en surface des nanoparticules. Il est donc préférable de n'introduire que la quantité de MPTS nécessaire à la modification des nanoparticules. En revanche, il est plus difficile de discuter de l'intensité de la bande la plus intense à 540 nm, en raison de la présence de l'harmonique de la bande d'excitation ($\lambda_{ex} = 275$ nm).

Il est donc possible de modifier la surface de ces nanoparticules luminescentes en y greffant, avec un rendement élevé, une fonction polymérisable. De plus, bien que les nanoparticules de $Gd_2O_3:Tb$ aient été modifiées, elles conservent leur propriétés de fluorescence.

Nous avons cherché par la suite à introduire ces nanoparticules luminescentes au sein de réseau de PMMA. En raison de la présence en surface de plusieurs fonctions polymérisables, les nanoparticules devraient permettre de réticuler le PMMA.

III-1.4. Synthèse d'un réseau PMMA luminescent

Une solution de MMA contenant 1% en masse de nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ -MPTS (rapport molaire MPTS/ $(\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}) = 100$) est préparée en ajoutant le volume *ad hoc* de la solution de modification des nanoparticules au MMA. De par la différence de point d'ébullition entre l'éthanol (solvant des nanoparticules - $T_{\text{éb}} = 78\text{ }^\circ\text{C}$) et le MMA ($T_{\text{éb}} = 101\text{ }^\circ\text{C}$), l'éthanol a été éliminé sélectivement de cette solution par évaporation à l'évaporateur rotatif. Après ajout de 0,5 wt% de PCDH par rapport au MMA, le MMA est polymérisé selon les conditions de synthèse décrites précédemment (cf. chapitre 1 § IV-1). Le matériau obtenu est transparent.

Les taux d'extractibles ont été mesurés afin de déterminer si les nanoparticules ont bien permis de réticuler le PMMA. Après 72h d'extraction au dichlorométhane, 3% d'extractibles sont mesurés nous informant que les fonctions méthacrylate en surface des nanoparticules ont bien réagi durant la polymérisation et ont permis la formation d'un réseau de PMMA.

La fluorescence du réseau de PMMA contenant 1% de nanoparticules luminescentes a ensuite été mesurée et comparée à celle du réseau PMMA sans nanoparticules d'oxyde de terre rare (Figure 168).

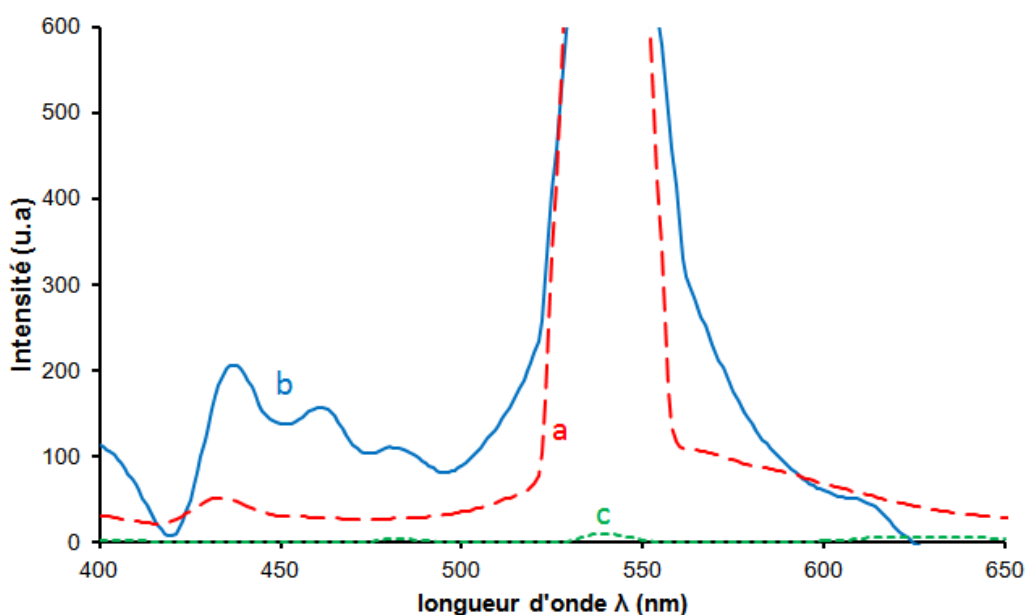


Figure 168 : Spectre d'émission des réseaux (a) PMMA_5 , (b) $\text{PMMA} - \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ -MPTS et de la solution de (c) $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ -MPTS – excitation à 275 nm

Le réseau de PMMA contenant 1% de nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ présente des bandes d'émission à 437, 462, 482 et un épaulement à 613 nm, ainsi qu'une autre bande saturée à 540 nm. Le réseau PMMA_5 présente un spectre d'émission avec une bande à 435 nm et une émission entre 500 et 600 nm pouvant correspondre à l'harmonique de la

longueur d'onde d'excitation ($\lambda = 275$ nm). Elle est présente sur les spectres du PMMA seul et du PMMA contenant les nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$. La bande à environ 435 nm et présente sur les deux spectres semble également être caractéristique du PMMA. Cependant lorsque les nanoparticules sont introduites dans le PMMA, cette bande d'émission est exaltée. Par ailleurs, les bandes à 482 et 613 nm sont bien caractéristiques du terbium. En revanche, il n'a pas été possible d'observer à l'œil nu la luminescence caractéristique du terbium (émission dans le vert). Cela peut être dû à la longueur d'onde d'excitation du terbium, ici 275 nm, trop proche de celle de coupure du PMMA (270 nm). Ainsi seule une faible partie des UV serait absorbée par les nanoparticules dopées, ce qui limiterait leur fluorescence.

Dans cette première étude, il a été montré la possibilité d'introduire des nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées au terbium dans un PMMA. Ces nanoparticules ayant été préalablement fonctionnalisées par le MPTS, il a été possible de réticuler le PMMA avec ces nanocharges. Par des mesures en spectroscopie de fluorescence, il a été montré que la fluorescence du terbium est toujours observable bien que cette dernière soit relativement faible.

Au vue de ces résultats, le terbium a été remplacé par l'euporium dans les nanoparticules de gadolinium. En effet, l'euporium, de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ a été utilisé à de nombreuses reprises dans la synthèse de composés fluorescents^{55,56,57,58}. Lors de son excitation à des longueurs d'onde comprises entre 250 et 417 nm, quatre bandes d'émission de l' Eu^{3+} sont détectées à environ 590, 608, 653 et 707 nm correspondant respectivement aux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=1, 2, 3, 4$). Ainsi, lorsqu'il est excité, l'ion Eu^{3+} émet dans le rouge.

III-2. Nanoparticules dopées à l'euporium

Les nanoparticules de gadolinium dopées à l'euporium ont été synthétisées suivant le même protocole que les nanoparticules de gadolinium dopées au terbium. Seul le chlorure de terbium est remplacé par le chlorure d'euporium.

III-2.1. Caractérisation et modification des nanoparticules

L'analyse en DLS de la solution dialysée donne une taille de nanoparticules d'environ 1 nm après synthèse. L'analyse en spectrométrie de fluorescence de la solution de nanoparticules montre plusieurs bandes d'émission après excitation à 378 nm (Figure 169).

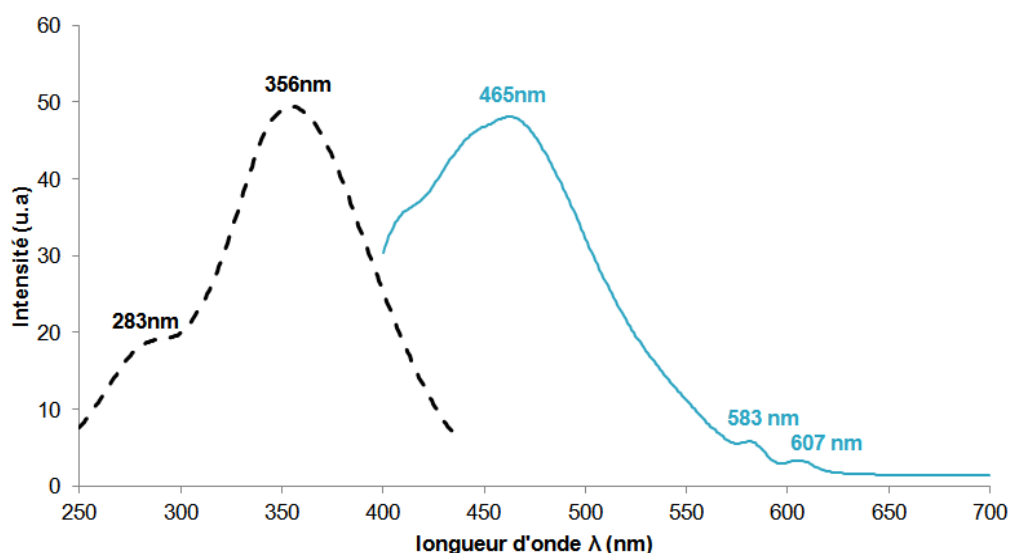


Figure 169 : Spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 465 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$) de la solution de nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

Lors de l'excitation à 378 nm, des bandes d'émission caractéristiques de l' Eu^{3+} apparaissent à 583 et 607 nm. Ces bandes sont de faible intensité par rapport à la bande à 465 nm qui correspond à une émission intense dans le bleu. Après vérification des différents produits de réaction (DEG et chlorure d'euporium), cette bande provient bien des nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. Plusieurs auteurs ont montré que l'euporium peut se réduire de l' Eu^{3+} à l' Eu^{2+} ^{59,60,61}, et, au degré d'oxydation +II, l'euporium émet alors dans le bleu avec un spectre de fluorescence proche de celui obtenu ici. Il semble donc que, lors de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées à l'euporium, l'euporium subisse cette réduction puisque les spectres obtenus présentent des bandes d'émission caractéristiques de l' Eu^{2+} .

La surface des nanoparticules a ensuite été fonctionnalisée, comme précédemment (cf. § III-1.3.), avec le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTS) introduit dans un rapport molaire de 100 par rapport aux nanoparticules. Après fonctionnalisation, le diamètre des nanoparticules modifiées, mesuré en DLS, est de $6,8 \pm 0,8 \text{ nm}$. Pour rappel le diamètre obtenu lors du dopage au terbium était de $1,6 \pm 0,3 \text{ nm}$. Il est alors possible que les nanoparticules dopées à l'euporium soient légèrement agglomérées, cependant leur dispersion reste satisfaisante. Enfin, les mesures en spectroscopie de fluorescence montre que la fonctionnalisation par le MPTS des nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ n'empêche pas la fluorescence de l'euporium avec une émission à 465 nm.

III-1.2. Synthèse de réseaux de polymères contenant les nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

La synthèse d'un réseau de PMMA contenant les nanoparticules modifiées a ensuite été réalisée. Une solution contenant 1% massique de nanoparticules dans le MMA a été préparée et la polymérisation a été réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour synthétiser le réseau de PMMA contenant des nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$. Néanmoins, aucun matériau n'est obtenu en fin de synthèse, le milieu réactionnel reste liquide. Son analyse RMN ^1H montre que le MMA a bien polymérisé. Il semble donc que seuls des oligomères soient obtenus. Un changement d'amorceur de polymérisation (AIBN au lieu de PCDH) conduit au même résultat. L'étape de propagation lors de la polymérisation semble donc être gênée par la présence des nanoparticules dopées à l'euporium.

De la même manière, un RIP PCR39[®]/PMMA (50/50) a été synthétisé en présence de 1wt% de nanoparticules dopées à l'euporium. Une solution homogène contenant des proportions équivalentes de CR39[®] et de MMA et 1 wt% de nanoparticules dopées à l'euporium a donc été préparée. Le POB, permettant d'amorcer la polymérisation du CR39[®], a été ajouté à hauteur de 5 wt% par rapport à ce dernier et le PCDH à 0,5 wt% par rapport au MMA. Le programme thermique reste identique à celui appliqué lors des RIP PCR39[®]/PMMA.

Un matériau transparent et craquelé a été obtenu. Ainsi, contrairement à la synthèse du PMMA, il semble que la polymérisation ait eu lieu. Le RIP a été ensuite extrait au dichlorométhane pendant 72h et 20 % d'extractibles ont été obtenus. Il semble donc qu'une partie des réactifs n'ait pas polymérisé ou réticulé. Par contre, comme nous le souhaitons, lorsque ce matériau est excité à 378 nm, il émet une couleur bleue (Figure 170).

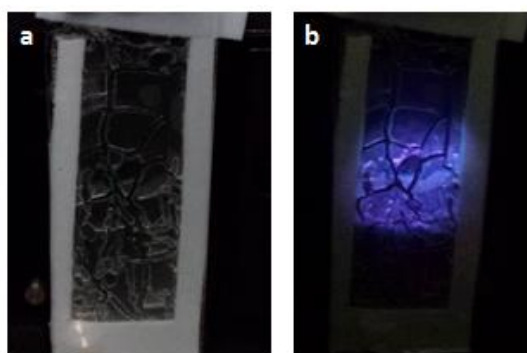


Figure 170 : RIP PCR39[®]/PMMA- $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 1 wt% (50/50) (a) avant irradiation et (b) irradié à 378 nm

Les nanoparticules conservent donc leur propriété de fluorescence. Le spectre du matériau de fluorescence a été comparé à celui des réseaux de PCR39[®] et de PMMA pris séparément (Figure 171).

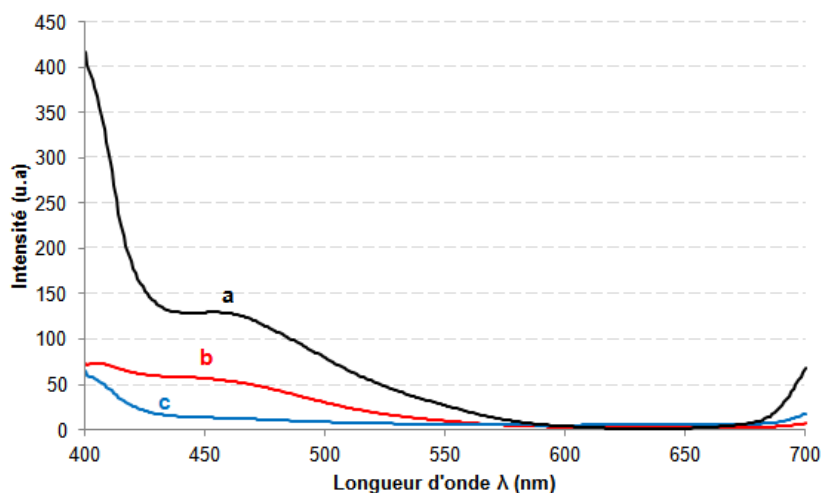


Figure 171 : Spectre d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$) de (a) RIP PCR39®/PMMA $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 1%wt (50/50) et des réseaux de (b) PCR39® et (c) PMMA₅

Comme nous le souhaitions, la fluorescence émise à 465 nm par le réseau PCR39® lors de son excitation à 378 nm, est bien exaltée de 51 à 126 u.a. lorsque le RIP PCR39®/PMMA (50/50) contient 1 wt% de nanoparticules. Par contre, pour des raisons de temps, nous ne sommes pas parvenus à identifier pourquoi le dopage à l'euporium entraîne un défaut de la polymérisation radicalaire du MMA.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié différentes possibilités pour le développement d'un capteur d'UV intégré au verre organique lui-même.

Nous avons identifié que le PCR39®, composant du RIP, a des propriétés de fluorescence compatibles avec le développement d'un capteur UV. Il émet, en effet, une réponse dans le domaine du visible lorsqu'il est excité à 365 nm. Toutefois, l'intensité de fluorescence reste modérée. Afin de l'amplifier, d'autres composés ont été identifiés, synthétisés si nécessaire, puis intégrés aux RIPs PCR39®/PMMA.

Dans un premier temps, un composé organique, le 9,10 diphénylanthracène, a été intégré aux RIPs PCR39®/PMMA₅. Comme souhaité, le matériau devient bleu fluorescent ($\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$) lorsqu'il reçoit un rayonnement de longueur d'onde de 376 nm. Malheureusement, le DPA étant composé de groupements polyaromatiques, il est sensible aux UV et se dégrade après un an d'exposition à la lumière naturelle. L'insertion du DPA au sein d'un réseau Interpénétré de Polymère n'a donc pas permis de le protéger efficacement. Ainsi, le capteur deviendrait donc inefficace après un certain temps d'exposition.

Dans un second temps, nous nous sommes donc tournés vers des composés inorganiques comme sondes UV plus stable. Des nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées soit avec du terbium, soit avec de l'euporium ont donc été synthétisées par voie polyol. Cette méthode de synthèse nous a permis d'obtenir des nanoparticules de taille contrôlée de l'ordre du 1 nm. Après fonctionnalisation avec le MPTS, ces nanoparticules ont été introduites au sein d'un réseau de PMMA comme réticulant. Un des avantages est que, greffées au réseau, elles ne peuvent ni migrer en surface, ni sédimenter. Cela limite donc les risques de contamination du milieu extérieur par les nanoparticules et permet de conserver la transparence du matériau. La réponse des nanoparticules dopées au terbium n'est cependant pas perceptible lorsqu'elles sont introduites dans le PMMA. Par contre, si elles sont dopées à l'euporium, une réponse visible à l'œil des nanoparticules intégrées dans un RIP PCR39®/PMMA (50/50) est obtenue lors de son excitation à 378 nm. Dans ce dernier cas, il nous faut maintenant déterminer l'effet exact de ces nanoparticules sur la polymérisation des composées.

Ces premiers essais nous ont tout de même permis d'identifier que l'utilisation de nanoparticules luminescentes comme capteur d'UV inclus dans les verres organiques est possible. De plus, la réponse visuelle obtenue est réversible car en l'absence d'UV, le matériau reste ou redevient parfaitement transparent.

Références bibliographiques

- ¹ Herascu, N.; Simileanu, M.; Radvan, R. *Rom. Reports Phys.* **2008**, *60*, 95–103.
- ² Papiiaka, Z. E.; Andrikopoulos, K. S.; Varella, E. A. *J. Cult. Herit.* **2010**, *11*, 381–391.
- ³ National Gallery of Denmark, <http://www.smk.dk/>.
- ⁴ Doménech-Carbo, M.T.; Bitossi, G.; Yusà-Marco, D.J.; Osete-Cortina, L. *Instituto universitario de restauracion del patrimonio de la UPV*, **1**, **2006**, 157–162.
- ⁵ Parejo, P. G.; Zayat, M.; Levy, D. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2165–2169.
- ⁶ Woodruff, D.; Meredith, P.; William, B.; Cloutier, C. D. *TRU VUE, INC. WO* **2006** /14608.
- ⁷ Becheri, A.; Dürr, M.; Lo Nostro, P.; Baglioni, P. *J. Nanoparticle Res.* **2007**, *10*, 679–689.
- ⁸ Turkoglu, M.; Yener, S. *Int. J. Cosmet. Sci.* **1997**, *19*, 193–201.
- ⁹ WO1993018377 A1, Szalay, T, Bazsa, G, Beck, M, Horkay, I, Nagy, Z, Patko, J, **1993**
- ¹⁰ US6294792 B1, Bazsa, G, Beck, M, Fazekas, Z, Zsuzsanna, V, Fleischinger, G, Horkay, I, Nagy, Z, Nemes, A, Ország, I, Rácz, M, Szalay, T, **1999**
- ¹¹ Bai, S.; Wu, W.; Qin, Y.; Cui, N.; Bayerl, D. J.; Wang, X. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4464–4469.
- ¹² Lao, C. S.; Park, M.; Kuang, Q.; Deng, Y.; Sood, A. K.; Polla, D. L.; Wang, Z. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12096–12097.
- ¹³ Okuya, M. *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 527–531.
- ¹⁴ Asif Khan, A.; Kuznia, J. N.; Olson, D. T.; Van Hove, J. M.; Blasingame, M.; Reitz, L. F. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2917.
- ¹⁵ Carrano, J. C.; Li, T.; Grudowski, P. A.; Eiting, C. J.; Dupuis, R. D.; Campbell, J. C. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 6148.
- ¹⁶ Su, Y. K.; Chang, S. J.; Chen, C. H.; Chen, J. F.; Chi, G. C.; Sheu, J. K.; Lai, W. C.; Tsai, J. M. *IEEE Sens. J.* **2002**, *2*, 366–371.
- ¹⁷ Wang, C. K.; Chang, S. J.; Su, Y. K.; Chiou, Y. Z.; Chang, C. S.; Lin, T. K.; Liu, H. L.; Tang, J. J. *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, 485–489.
- ¹⁸ Malkin, J. *Photophysical and photochemical properties of aromatic compounds*, CRC Press, 1992.
- ¹⁹ Jiang, K.; Eitan, A.; Schadler, L.S.; Ajayan, P.M.; Siegel, R.W. *Nano Letters*, **2003**, *3*, 403–407.
- ²⁰ Belfield, K. D.; Bondar, M. V.; Przhonska, O. V.; Schafer, K. J.; Mourad, W. *J. Lumin.* **2002**, *97*, 141–146.
- ²¹ Alivisatos, A.P. *Science*, **1996**, *271*, 933–937.
- ²² Dabbousi, B. O.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 9463–9475.
- ²³ Algar, W. R.; Tavares, A. J.; Krull, U. J. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *673*, 1–25.
- ²⁴ Sill, K.; Emrick, T. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1240–1243.

-
- ²⁵ Wang, M.; Oh, J. K.; Dykstra, T. E.; Lou, X.; Scholes, G. D.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3664–3672.
- ²⁶ Wang, F.; Liu, X. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1378–1385.
- ²⁷ Wolfbeis, O. S In *Lanthanide Luminescence*, Hanninen, P.; Harma, H., Eds.; *Springer Series on Fluorescence*. **2011**, *7*, 1-45.
- ²⁸ Carlos, L. D.; Ferreira, R. A. S.; Bermudez, V. D. Z.; Ribeiro, S. J. L. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 509–534.
- ²⁹ Sa, G. De; Malta, O.; de Mello Donega, C.; Simas, A. .; Longo, R. .; Santa-Cruz, P. .; da Silva Jr, E.F. *Coord. Chem.* **2000**, *196*, 165–195.
- ³⁰ Gameiro, C. G.; da Silva Jr, E. F.; Alves Jr, S.; de Sà, G. F.; Santa-Cruz, P. A. *Mater. Sci. Forum.* **1999**, 315-317, 249-256
- ³¹ Buijs, M.; Meyerink, A.; Blasse, B. *J. Lumin.* **1987**, *37*, 9–20.
- ³² Dosev, D.; Guo, B.; Kennedy, I. M. *J. Aerosol Sci.* **2006**, *37*, 402–412.
- ³³ Feldmann, C. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 101–107.
- ³⁴ Chen, D.; Xu, R. *Mater. Res. Bull.* **1998**, *33*, 1015–1021.
- ³⁵ Ho, C.; Yu, J. C.; Kwong, T.; Mak, A. C.; Lai, S.; Kong, H. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4514–4522.
- ³⁶ Bazzi, R.; Flores, M. A; Louis, C.; Lebbou, K.; Zhang, W.; Dujardin, C.; Roux, S.; Mercier, B.; Ledoux, G.; Bernstein, E.; Perriat, P.; Tillement, O. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 191–197.
- ³⁷ Molard, Y.; Dorson, F.; Brylev, K. a; Shestopalov, M. a; Le Gal, Y.; Cordier, S.; Mironov, Y. V; Kitamura, N.; Perrin, C. *Chemistry* **2010**, *16*, 5613–5619.
- ³⁸ Sequoia, S. A.; Heinrich, G.; Schoof, S.; Gusten, H. *J. Photochem.* **1974**, *3*, 315–320.
- ³⁹ Morris, J.V.; Mahaney, M.A.; Huber, J.B. *J.Phys.Chem.* **1976**, *80*, 969-974.
- ⁴⁰ Mardelli, M.; Olmsted, J. *J. Photochem*, **1977**, *7*, 277 – 286.
- ⁴¹ Tao, S. L.; Peng, Z. K.; Zhang, X. H.; Wang, P. F.; Lee, C.-S.; Lee, S.-T. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1716–1721.
- ⁴² Tang, C.; Liu, F.; Xia, Y.-J.; Xie, L.-H.; Wei, A.; Li, S.-B.; Fan, Q.-L.; Huang, W. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4074-4080.
- ⁴³ Jo, W. J.; Kim, K.-H.; No, H. C.; Shin, D.-Y.; Oh, S.-J.; Son, J.-H.; Kim, Y.-H.; Cho, Y.-K.; Zhao, Q.-H.; Lee, K.-H.; Oh, H.-Y.; Kwon, S.-K. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1359–1364.
- ⁴⁴ Danel, K.; Huang, T.-H.; Lin, J. T.; Tao, Y.-T.; Chuen, C.-H. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3860–3865.
- ⁴⁵ Boyd, T. J.; Geerts, Y.; Lee, J.; Fogg, D. E.; Lavoie, G. G.; Schrock, R. R.; Rubner, M. F. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3553–3559.
- ⁴⁶ Norman Jones, R. *Chem. Rev.*, **1947**, *41*, 353–371.
- ⁴⁷ Jang, M.; McDow, S. R. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1046–1053.

-
- ⁴⁸ Theurich, J.; Bahnemann, D. W.; Vogel, R.; Ehamed, F. E.; Alhakimi, G.; Rajab, I. *Res. Chem. Intermed.* **1997**, *23*, 247–274.
- ⁴⁹ Braz, J. *Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1, 80-87.
- ⁵⁰ Poul, L.; Ammar, S.; Jouini, N.; Fievet, F.; Chimie, L. De. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 261–265.
- ⁵¹ Leavitt, R. P.; Gruber, J. B.; Chang, N. C.; Morrison, C. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 4775–4788.
- ⁵² Goubard, F.; Vidal, F.; Bazzi, R.; Tillement, O.; Chevrot, C.; Teyssié, D. *J. Lumin.* **2007**, *126*, 289–296.
- ⁵³ Gunn, J. ; Wallen, H. ; Veisheh, O.; Sun, C.; Fang.; Cao, J.; Yee, C.; Zhang, M. *Small.* **2008**, *4*, 712-715.
- ⁵⁴ Wang, Z.-W.; Wang, T.-J.; Wang, Z.-W.; Jin, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *304*, 152–159.
- ⁵⁵ Kanesato, M.; Nagahara, K.; Igarashi, K.; Sato, K.; Kikkawa, Y.; Goto, M. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *367*, 225–229.
- ⁵⁶ Jung, J.; Kim, M. A.; Cho, J.-H.; Lee, S. J.; Yang, I.; Cho, J.; Kim, S. K.; Lee, C.; Park, J. K. *Biomaterials* **2012**, *33*, 5865–5874.
- ⁵⁷ Sigoli, F. A.; Davolos, M. R. *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 308–311.
- ⁵⁸ Goldys, E. M.; Drozdowicz-Tomsia, K.; Jinjun, S.; Dosev, D.; Kennedy, I. M.; Yatsunenko, S.; Godlewski, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14498–14505.
- ⁵⁹ Dong, G.; Xiao, X.; Zhang, L.; Ma, Z.; Bao, X.; Peng, M.; Zhang, Q.; Qiu, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2194-2203.
- ⁶⁰ Sun, J.-Y.; Sun, Y.-N.; Zhu, J.-C.; Zeng, J.-H.; Du, H.-Y. *Chinese Phys. B* **2013**, *22*, 057803.
- ⁶¹ Dai, W. B. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3951-3959.

Conclusion Générale

Ce projet de recherche, financé par la Fondation des Sciences du Patrimoine (Labex PATRIMA), s'inscrivait dans la problématique de la conservation préventive. Plus particulièrement, notre objectif était d'élaborer un vitrage organique de protection des œuvres d'art qui soit plus résistant aux conditions de nettoyage (rayures et solvants) que les vitrages de type Plexiglas®, actuellement utilisés dans les musées. La principale contrainte était que la solution proposée, en plus d'être stable dans le temps, puisse être abordable en termes de prix, pour une grande majorité des acteurs du patrimoine. Nous souhaitions également rendre ce vitrage « intelligent » en le faisant réagir, en changeant de couleur par exemple, lorsqu'il reçoit des rayonnements UV dangereux pour les œuvres.

La première partie du projet de recherche a consisté à développer des matériaux transparents ($T\% > 95\%$) associant du PMMA et du polycarbonate PCR39® en différentes proportions massiques dans une architecture de réseaux interpénétrés de polymère (RIP). Ces RIPs PCR39®/PMMA sont synthétisés en une seule étape et sans solvant. Le PMMA et le PCR39® sont alors répartis dans des phases co-continues dont la taille des domaines est inférieure à 100 nm. Ces nouveaux matériaux présentent, comme nous le souhaitions, une bien meilleure résistance à la rayure (profondeur de rayure 6 fois plus faible) que celle du PMMA. De plus, la présence du PCR39® permet d'obtenir un recouvrement de la rayure pouvant atteindre 25%, ce qui n'est pas observé sur le PMMA. Enfin, la résistance au solvant de ces matériaux est également considérablement augmentée par rapport à celle du PMMA. En effet, ni craquelures, ni gondolement ne sont observés sur les RIPs PCR39®/PMMA lors de leur immersion dans différents solvants. Ces nouveaux matériaux polymères présentent donc les caractéristiques permettant d'envisager leur utilisation comme vitrage organique. Ils sont donc les matériaux à la base de toute la suite du travail.

Dans un premier temps, le vieillissement de ces RIPs lors de leur exposition à la lumière artificielle, d'une part, et naturelle, d'autre part, a été étudié par spectroscopies infrarouge et UV-Visible. En effet, les polycarbonates sont connus pour se dégrader, et notamment jaunir, sous l'effet des UV, alors que le PMMA est alors plutôt résistant. L'étude préalable réalisée sur les réseaux simples de PCR39® et de PMMA est en accord avec cela. Lors du vieillissement artificiel des RIPs PCR39®/PMMA, nous avons montré que le PCR39® est le principal responsable de leur dégradation photochimique. Par contre, de façon inattendue, la présence du PMMA amplifie la formation de groupements insaturés dans le RIP. En effet, sa présence, par un effet de dilution, entraînerait la formation d'un matériau moins réticulé, donc provoquerait une augmentation de sa perméabilité à l'oxygène, favorisant ainsi les phénomènes de photo-oxydation. Il sera utile de confirmer cette hypothèse en mesurant la perméabilité à l'oxygène sur les différents RIPs.

Lors de leur vieillissement naturel pendant plus d'un an, les RIPs subissent des modifications identiques à celles détectées dans les conditions artificielles, comme la formation de groupements alcooliques. Néanmoins, le vieillissement naturel des RIPs ne provoque pas l'apparition d'insaturations sur les chaînes polymères ce qui est en accord avec le fait que les matériaux ne jaunissent pas. Il est à noter le vieillissement particulier du RIP PCR39®/PMMA₅ (25/75) dans lequel la phase riche en PCR39® est dispersée dans une matrice de PMMA. Cette morphologie particulière permet, en effet, d'obtenir un effet protecteur du PMMA sur le PCR39®. Ainsi, le jaunissement du PCR39® lors de son photovieillissement qui pouvait être un point bloquant pour l'usage des matériaux, s'avère être minimisé dans les RIPs.

Dans un second temps, nous avons cherché à améliorer la résistance à la rayure des RIP PCR39®/PMMA en les transformant en matériaux hybrides. Nous avons choisi d'y introduire des nanoparticules de silice modifiées avec du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTS). Cette fonctionnalisation permet d'améliorer leur dispersion dans le MMA et elles deviennent alors l'agent réticulant du PMMA en lieu et place de l'EGDM. La synthèse d'un RIP hybride dont l'une des phases est réticulée par des nanoparticules inorganiques a ainsi été démontrée pour la première fois, à notre connaissance. La faible taille des nanoparticules (< 10 nm) permet de conserver la transparence du PMMA (T% = 90%) même lorsqu'elles sont introduites à plus de 10% en masse. Enfin, ces nanoparticules de silice fonctionnalisées introduites dans les RIPs à hauteur de 6% en masse par rapport au PMMA, diminuent la profondeur de rayure d'un facteur 3 environ. Ainsi, ces nanoparticules permettent bien d'améliorer la résistance à la rayure du RIP. Contrairement aux matériaux multicouches, ces derniers sont monobloc et obtenus lors d'une synthèse en une étape. Des études complémentaires, sur leur vieillissement notamment, restent à faire. En effet la présence des nanoparticules inorganiques peut engendrer des processus de vieillissement différents de par la présence de fonctions hydroxyle résiduelles en leur surface.

Finalement, la dernière partie de ce projet a consisté à transformer les RIP PCR39®/PMMA en capteur d'UV intégré au vitrage et capable d'alerter le conservateur de leur présence par une réponse visuelle. Dans cette optique, le PCR39® a montré lui-même des propriétés de fluorescence lorsqu'il est excité à 365 nm. Afin d'élargir la gamme de sensibilité aux UV et augmenter l'intensité de fluorescence, l'ajout d'autres composés, organique et inorganique, a été étudié. Le 9,10 diphénylanthracène (DPA) a ainsi été introduite dans le RIP PCR39®/PMMA afin d'obtenir un capteur tout organique. Malgré l'efficacité initiale du DPA, ce capteur PCR39®/PMMA/DPA a rapidement montré ses limites de part son instabilité dans le temps. En effet, ses propriétés de fluorescence disparaissent lorsque ce dernier est exposé à la lumière naturelle pendant un an. Nous avons donc ensuite remplacer le DPA par des nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopé au terbium (Gd₂O₃:Tb) ou à l'euporium (Gd₂O₃:Eu) qui sont fluorescentes de par la présence du lanthanide dopant. Leur synthèse a été réalisée par voie polyol, puis elles ont été

fonctionnalisées avec du MPTS pour les mêmes raisons que les nanoparticules de silice l'ont été précédemment. A ce stade, plusieurs limitations ont été identifiées. Premièrement, il n'a pas été possible d'observer et quantifier la fluorescence propre aux nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ lorsqu'elles sont dans le réseau PMMA. Par contre, les mêmes nanoparticules dopées à l'euporium fluorescent lorsqu'elles sont dans un RIP PCR39®/PMMA. Néanmoins, leur présence engendre la formation d'un matériau avec beaucoup de défauts (craquelures, réticulation/polymérisation incomplète, ...). Cette dernière partie a tout de même permis de valider le fait qu'il est possible de rendre «réactif aux UV» un vitrage organique en greffant des nanoparticules inorganiques à l'une des phases du RIP. Ces résultats sont donc prometteurs et permettent d'envisager la fabrication d'un vitrage intelligent capable d'alerter de la présence d'UV.

D'autres études devront être réalisées pour optimiser ces matériaux hybrides et les rendre définitivement fonctionnels. Plusieurs paramètres peuvent encore être modifiés comme le lanthanide utilisé comme dopant et sa proportion dans les particules d'oxydes de gadolinium. Il pourrait être ensuite intéressant de combiner plusieurs nanoparticules de natures différentes afin d'élargir à la fois la gamme d'absorption (UV-A, B ou C) mais aussi d'émission des matériaux.

Par ailleurs dans le cadre de la protection contre les UV, il serait également intéressant d'envisager d'autres voies. Ainsi, une protection des UV pourrait être développée en intégrant des nanoparticules d'oxyde de titane ou de zinc qui ont la capacité d'absorber les UV. Ces nanoparticules pourraient être dispersées plutôt au sein du PCR39® qui est plus sensible à la photo-oxydation que le PMMA. Ainsi, le vitrage protégerait les œuvres des UV tout en limitant les effets du vieillissement sur lui-même. Enfin, pour que ce vitrage devienne idéal, il faudra développer un revêtement antireflet et éventuellement antistatique intégré sans perdre les améliorations déjà obtenues. Ces améliorations pourraient être obtenues en ajoutant un nouveau partenaire, organique (polymère conducteur électronique pour l'antistatique) ou inorganique (nanocharges pour modifier l'indice de réfraction des différentes phases pour l'antireflet) au sein des RIPs. Néanmoins cela devra être réalisé en restant dans l'optique d'un vitrage à faible coût.

Annexe Chapitre 2

Tableau 15 : Valeurs des coordonnées colorimétriques à différents temps de vieillissement artificiel

Temps d'irradiation t (heures)	L*	a*	b*	ΔE^*	t	L*	a*	b*	ΔE^*
PCR39®					RIP PCR39®/PMMA₅ (75/25)				
0	96,91	0,02	0,14	0,00	0	96,89	0,02	0,13	0,00
88	96,87	-0,03	0,49	0,36	88	96,87	-0,01	0,41	0,28
189	96,85	-0,06	0,68	0,55	189	96,87	-0,04	0,55	0,42
336	96,84	-0,09	0,92	0,79	336	96,85	-0,05	0,64	0,52
RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50)					RIP PCR39®/PMMA₅ (25/75)				
0	96,9	0,03	0,14	0,00	0	97	0,03	0,13	0,00
88	96,89	0	0,29	0,15	88	96,94	0,01	0,19	0,09
189	96,89	-0,01	0,35	0,21	189	96,95	0,01	0,22	0,10
336	96,87	-0,02	0,41	0,28	336	97,01	0	0,26	0,13
PMMA₅									
0	97,02	0,03	0,12	0					
88	97	0,03	0,12	0,02					
189	97,01	0,03	0,12	0,01					
336	96,99	0,03	0,12	0,03					

Tableau 16 : Valeurs des coordonnées colorimétriques des RIPs PCR39®/PMMA (50/50) en fonction du taux de réticulation du PMMA à différents temps de vieillissement artificiel

Temps d'irradiation t (heures)	L*	a*	b*	ΔE^*	t	L*	a*	b*	ΔE^*
RIP PCR39®/PMMA₁ (50/50)					RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50)				
0	96,92	0,03	0,13	0,00	0	96,9	0,03	0,14	0,00
88	96,97	0	0,28	0,16	88	96,89	0	0,29	0,15
189	96,93	-0,01	0,37	0,24	189	96,89	-0,01	0,35	0,21
336	96,92	-0,02	0,42	0,29	336	96,87	-0,02	0,41	0,28
RIP PCR39®/PMMA₁₀ (50/50)									
0	96,99	0,02	0,12	0,00					
88	96,89	0,01	0,28	0,19					
189	96,89	-0,01	0,36	0,26					
336	96,88	-0,02	0,38	0,29					

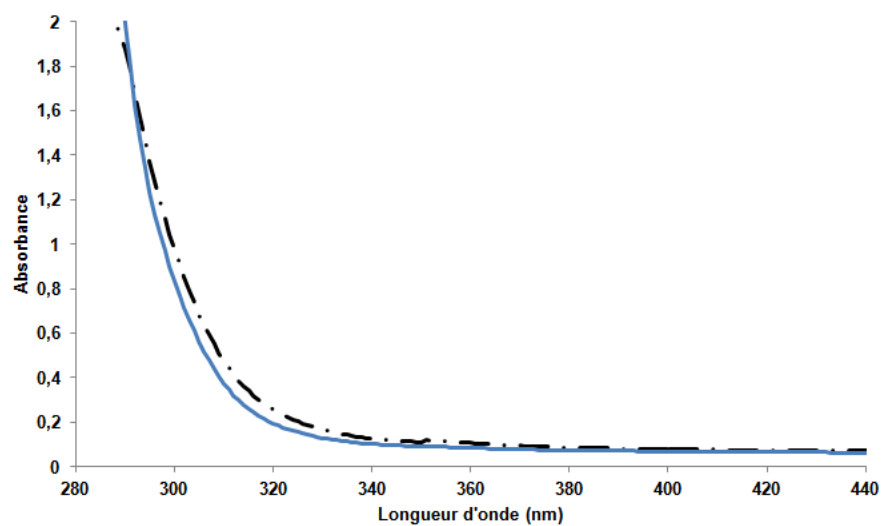


Figure 172 : Spectres UV-Visible du PCR39® (—) avant et (---) après 18 mois de vieillissement naturel

Partie Expérimentale

Les modes opératoires des synthèses des différents réseaux simples, RIPs et semi-RIPs ainsi que la synthèse des nanoparticules et leur fonctionnalisation sont présentés dans cette partie expérimentale. Celle-ci présente également les différentes techniques utilisées pour caractériser ces matériaux.

I- Liste des réactifs et solvants

Le diéthylène glycol de bis-allyl carbonate (CR39®) (Aldrich), le méthacrylate de méthyle (MMA) (Acros organic 99%), le peroxydicarbonate de dicyclohexyle (PCDH) (groupe Arnaud), le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDM) (Aldrich 98%), le 3-méthacryloxypropyl triméthoxysilane (MPTS) (ABCR) ainsi que les sels de chlorure de gadolinium (Aldrich) et de terbium (Aldrich) ont été utilisés sans traitement préalable. Le peroxyde de benzoyle (Aldrich 75%) a été séché sous vide à température ambiante pendant 24h avant utilisation. L'ensemble de ces produits ainsi que leurs formules chimiques sont rapportés dans le tableau suivant :

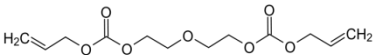
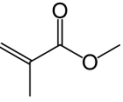
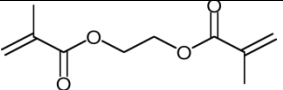
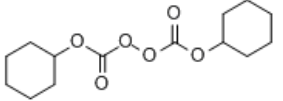
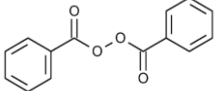
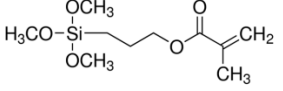
Nom	Abréviation	Fournisseur	Formule	M (g.mol ⁻¹)
Diéthylène glycol de bis-allyl carbonate	CR39®	Aldrich		273,0
Méthacrylate de méthyle	MMA	Aldrich		100,1
Diméthacrylate d'éthylène glycol	EGDM	Aldrich		198,2
Peroxydicarbonate de dicyclohexyle	PCDH	Groupe Arnaud		286,3
Peroxyde de benzoyle	POB	Aldrich		242,2
3-méthacryloxypropyl triméthoxysilane	MPTS	ABCR		248,3
SiO ₂ amorphe 15 wt%	SiO ₂	ABCR		
Chlorure de Gadolinium hexahydraté	GdCl ₃ .6H ₂ O	Aldrich		371,7
Chlorure de terbium hexahydraté	TbCl ₃ .6H ₂ O	Aldrich		373,4

Tableau 17 : Liste des réactifs

Le suivi de la formation des réseaux est réalisé par spectroscopie infrarouge. Pour cela, le MMA a été purifié afin d'éliminer la méthylhydroquinone, l'inhibiteur de polymérisation. Le MMA a été extrait avec une solution aqueuse à 0,5% massique de NaOH puis il a été lavé trois fois à l'eau distillée. L'élimination de l'inhibiteur a été vérifiée par spectrophotométrie UV en suivant la disparition de la bande d'absorption vers 280 nm, caractéristique de la méthyl hydroquinone.

Les solvants utilisés sont listés dans le tableau suivant :

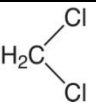
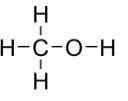
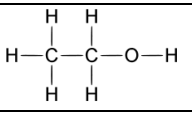
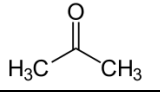
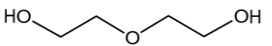
Nom	Abréviation	Fournisseur	Formule	T _{éb} (°C)	M (g.mol ⁻¹)
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	VWR		39,6	84,9
Méthanol	MeOH	VWR		64,7	32
Ethanol	EtOH	VWR		78,3	46
Acétone		VWR		56	58
White Spirit	WS			65	
Diéthylène glycol	DEG	Aldrich		245	106,1

Tableau 19: Liste des solvants

II- Synthèses des matériaux et des nanoparticules

II-1. Synthèse des réseaux simples

II-1.1. Réseaux simples de PCR39®

Le réseau de PCR39® est préparé en dissolvant 50 mg de POB (5% en masse) dans 1 g de CR39®. Le mélange est ensuite dégazé sous argon pendant 15 min avant d'être coulé dans un moule composé de deux plaques de verre et scellées ensemble avec un joint en Téflon® d'une épaisseur pouvant varier de 250 µm à 3 mm (Figure 173). La polymérisation est réalisée à 80 °C pendant 2h puis 2h à 100 °C. Un réseau simple de PCR39® transparent est obtenu.

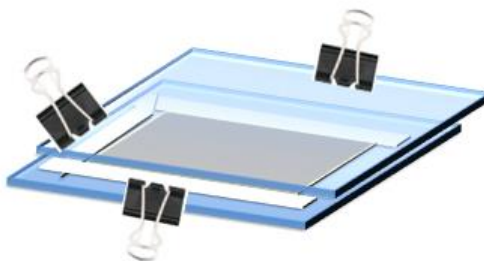


Figure 173 : Schéma du moule de synthèse.

II-1.2. Réseau simple de PMMA

Le réseau de PMMA ($250\ \mu\text{m} \leq e \leq 3\ \text{mm}$) est synthétisé avec différents taux de réticulation variant de 1 à 10 wt% d'EGDM par rapport au MMA. Pour cela, 5 mg de PCDH (5% en masse par rapport au MMA) et 10, 30, 50 ou 100 mg d'EGDM sont dissous dans 1 g de MMA. Le mélange est dégazé sous argon pendant 15 min, puis il est introduit dans le moule précédemment décrit. Le programme thermique appliqué est de 3h30 à 35 °C puis 1h à 80 °C. Le matériau final est transparent.

Le PMMA non réticulé a également été synthétisé. Dans ce cas, l'EGDM n'est pas introduit au mélange initial.

II-2. Synthèse des réseaux (semi-) interpénétrés PCR39®/PMMA_x

Tous les RIPs dans lesquels la proportion de PCR39® varie de 25 à 75% en masse ont été synthétisés selon le même protocole. Le PMMA a été réticulé avec 3, 5 ou 10% en masse d'EGDM par rapport au MMA. Les quantités de chacun des précurseurs (MMA, CR39®, réticulant et amorceur de chaque système) sont ajustées pour chaque composition. A noter que pour le RIP PCR39®/PMMA_x (75/25), le PCDH est introduit à hauteur de 1% en masse au lieu de 0,5% par rapport au MMA. Les différents matériaux sont notés RIP PCR39®/PMMA_x (y/z) où x représente la proportion massique d'EGDM introduit par rapport au MMA, y est la proportion de CR39® et z celle de MMA.

Les RIPs sont préparés en mélangeant le MMA et le CR39® en différentes proportions, pour une masse totale de 1 g. A titre d'exemple, la synthèse du RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) est présentée. 0,5 g de MMA et 0,5 g de CR39® sont mélangés. 25 mg d'EGDM (5% en masse par rapport au MMA) sont ensuite ajoutés. 25 mg de POB (5% en masse par rapport au CR39®) et 2,5 mg de PCDH (0,5% massique par rapport au MMA) sont ensuite dissous dans le mélange. L'ensemble est dégazé sous argon pendant 15 min puis il

est coulé dans un moule précédemment décrit. Le programme thermique est fixé à 35 °C pendant 3h30, à 80 °C durant 2h puis une post-cuisson de 1h à 100 °C est réalisée. Le RIP PCR39®/PMMA₅ (50/50) transparent est obtenu.

La synthèse des différents semi-RIPs PCR39®/PMMA_{linéaire} est identique à celle des RIPs. Seul, l'EGDM, le réticulant du PMMA, n'est pas introduit dans le mélange.

Pour le semi-RIP CR39®/PMMA_{linéaire}, le programme thermique a été modifié :

Il est de 3h30 à 35 °C et 1h à 80 °C. Le matériau obtenu est transparent. Tous les semi-RIPs sont transparents.

II-3. Synthèse de matériaux hybrides PCR39®/PMMA/SiO₂

II-3.1. Fonctionnalisation de nanoparticules de SiO₂ par le MPTS

Les nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisées sont préparées à partir d'une solution aqueuse contenant 15% massique de nanoparticules de silice de 4 nm de diamètre. Les nanoparticules sont stabilisées par des ions ammonium en solution, le pH de la solution est de 10. Afin de pouvoir fixer le rapport molaire R entre MPTS et SiO₂, le nombre de fonctions SiO₂ dans une nanoparticule de silice est calculé comme :

$$N_{Vol} = \frac{4.\pi.r^3}{3} \rho_{SiO_2} \times \frac{N_A}{M_{SiO_2}}$$

avec N_A le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), $r = 2 \text{ nm}$ le rayon de la nanoparticule, $M_{SiO_2} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho_{SiO_2} = 2,27 \text{ g.cm}^{-3}$. Nous avons ainsi déterminé qu'il y a environ 763 fonctions O-Si-O dans une nanoparticule de 4 nm de diamètre.

La fonctionnalisation des nanoparticules est réalisée à partir de 6,67g de la solution précédente, soit 1 g de silice, à laquelle entre 0,120 et 0,703 g de MPTS sont ajoutés. Le rapport molaire entre MPTS et nanoparticules de silice est ainsi compris entre 50 et 150. Le MPTS et la solution aqueuse de nanoparticules de silice n'étant pas miscible, 20 mL de méthanol sont ajoutés à la solution afin d'obtenir un mélange homogène. Le pH final de la solution est alors de 7-8. Pour la synthèse en milieu alcoolique acide, 1 mL d'acide sulfurique est ajouté à la solution, le pH de la solution est alors de 2-3. La solution est placée 10 min aux ultrasons avant d'être chauffée à reflux à 65 °C pendant 15h dans un ballon muni d'un réfrigérant. La solution initialement translucide devient blanche (Figure 174 a et b).

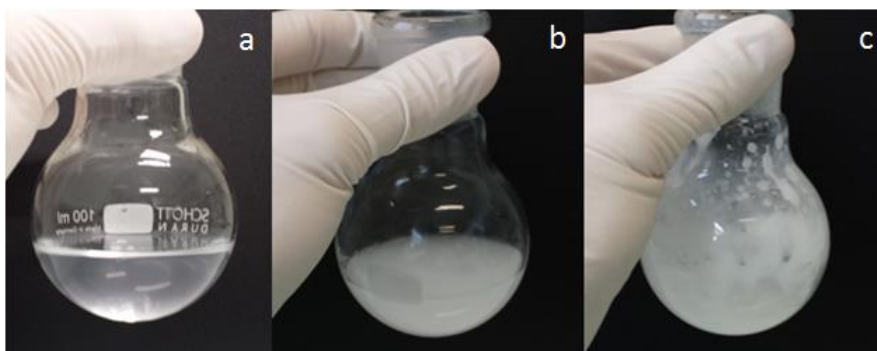


Figure 174 : Différentes étapes lors de la synthèse des nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisée par le MPTS

Après 15h au reflux, le méthanol est entièrement évaporé à l'évaporateur rotatif, son élimination est confirmée en mesurant la masse de produit restant dans le ballon. La solution est alors blanche épaisse (Figure 174-c).

II-3.2. Synthèse du PMPTS

La polymérisation radicalaire du MPTS est réalisée en ajoutant 5mg (0,5 wt% de PCDH par rapport au MPTS) à 1 g de MPTS. Le mélange est dégazé 15min sous argon puis inséré dans un tube à essai. Le programme thermique appliqué est de 3h30 à 35 °C puis de 1 h à 80 °C

II-3.3. Synthèse du PolyMPTS

Le PolyMPTS est formé par réaction d'hydrolyse, puis de condensation des fonctions méthoxy du MPTS. Pour cela 1 g de MPTS est ajouté à 20 ml de méthanol dans un ballon. Un programme thermique identique à celui de la fonctionnalisation de la silice par le MPTS est appliqué, soit 15h à 78 °C. Le PolyMPTS est récupéré après évaporation du méthanol à l'évaporateur rotatif.

II-3.4. Préparation de la solution de MMA-SiO₂-MPTS

Les solutions de MMA contenant 1 wt% de NpSiO₂-MPTS sont réalisées en ajoutant 80 wt% de MMA à la solution précédemment préparée (cf. § II-3.1.). Les nanoparticules sont alors dans la phase de MMA.

Pour augmenter cette proportion de nanoparticules fonctionnalisées dans le MMA, la solution contenant 1 wt% de nanoparticules a été concentrée à l'évaporateur rotatif. L'analyse par ATG permet alors de déterminer le pourcentage massique de nanoparticules de silice dans chaque solution (Figure 175). La solution de MMA contenant les nanoparticules (solution de MMA-SiO₂-MPTS) reste transparente jusqu'à une concentration massique en nanoparticules d'environ 14%.

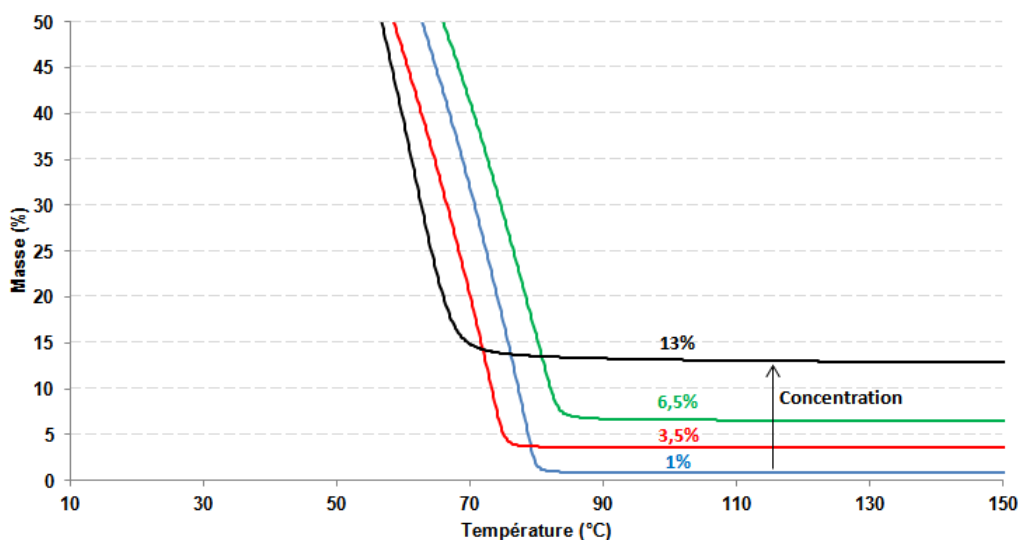


Figure 175 : Analyse thermogravimétrique des solutions de MMA-SiO₂-MPTS après évaporation d'une partie du MMA

II-3.5. Synthèse de réseaux de PMMA hybride

Les réseaux de PMMA hybrides sont synthétisés en ajoutant 5 mg de PCDH (0.5% en masse par rapport au MMA) à 1 g de la solution de MMA-SiO₂-MPTS. La solution est dégazée sous argon puis elle est introduite dans le moule précédemment décrit. Le programme thermique appliqué est identique à celui d'un réseau de PMMA « classique », 3h30 à 35 °C, puis 1h à 80 °C. Les matériaux obtenus sont tous transparents.

II-3.6. Synthèse *in situ* de RIP PCR39®/PMMA hybride

Les RIPs PCR39®/PMMA hybrides ont été synthétisés en différentes proportions entre le PCR39® et le PMMA-SiO₂-MPTS. A titre d'exemple la synthèse d'un RIP PCR39®/PMMA-SiO₂-MPTS (50/50) 7% est décrite. 0,5 g de MMA-SiO₂-MPTS 7% et 0,5 g de CR39® sont mélangés. 2,5 mg de PCDH (0.5% en masse par rapport au MMA) et 25 mg de POB (5% en masse par rapport au CR39®) sont ensuite ajoutés à la solution. La solution est agitée jusqu'à dissolution complète des amorceurs. Elle est dégazée sous argon pendant 15 min puis elle est introduite dans un moule. Le programme thermique est de 3h30 à 35 °C, 2h à 80 °C et 1h à 100 °C. Les matériaux synthétisés sont tous transparents.

II-3.6. Synthèse *séquentielle* de RIP PCR39®/PMMA hybride

Un RIP PCR39®/PMMA-SiO₂-MPTS a été synthétisé suivant une synthèse séquentielle. Lors d'une première étape, un réseau de PMMA-SiO₂-MPTS 7% a été synthétisé suivant le protocole décrit en II.3.5. Le réseau obtenu est ensuite mis à gonfler dans une solution contenant un mélange équimassique de CR39® et de dichlorométhane ainsi que 5% en masse de POB par rapport au CR39®. Lorsque le taux de gonflement atteint son maximum

(i.e 170%), le dichlorométhane est évaporé sous vide. Un rapport massique PCR39®/PMMA de 33/66 est alors obtenu. Le matériau est ensuite placé dans un moule fermé et un programme thermique de 2h à 80 °C et 2h à 100 °C est appliqué.

II-4. Synthèse de matériaux « capteur » tout organique : PCR39®/PMMA/DPA

Les RIPs PCR39®/PMMA/DPA ont été synthétisés à partir de 1 g de MMA contenant entre 0,05 et 0,25% en masse de DPA (entre 0,5 et 2,5 mg). Ces solutions sont mélangées à 1 g de CR39®. Enfin, 50 mg de POB (5% en masse par rapport au CR39®) et 5 mg de PCDH (0,5% en masse par rapport au MMA) sont ajoutés. La solution est agitée jusqu'à dissolution complète des amorceurs, puis elle est dégazée sous argon pendant 15 min. Le mélange obtenu est ensuite coulé dans un moule fermé et un programme thermique de 3h30 à 35 °C, 2h à 80 °C et une post cuisson d'1h à 100 °C est appliqué. Le matériau obtenu est transparent mais présente à la lumière du jour une teinte bleutée.

II-5. Synthèse de matériaux « capteur » hybrides à base de lanthanide

II-5.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de lanthanide dopées

Les nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées à 10% mol par le terbium ($Gd_2O_3:Tb$) ou l'euprimum ($Gd_2O_3:Eu$) ont été préparées par la méthode polyol. 900 mg de $GdCl_3$ et 100 mg de $TbCl_3$ (ou $EuCl_3$) sont mélangés dans 20 mL de DEG à 60 °C pendant 2h au minimum. La solution obtenue est blanche. La température de la solution est alors élevée à 102 °C et 0,4 mL d'une solution de NaOH à 3 mol.L⁻¹ sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une seringue. La solution devient alors incolore. La température est ensuite augmentée jusqu'à 140 °C à une vitesse de 2 °C.min⁻¹, puis un isotherme de 40 min est réalisé. La température est ensuite de nouveau augmentée à 180 °C à une vitesse de 1 °C.min⁻¹ puis stabilisée à cette température pendant 3h20. La solution finale obtenue est transparente.

Quatre dialyses successives de la solution précédente sont réalisées pour éliminer les sels n'ayant pas réagi. Une membrane cellulosique (Cellu Sep H1, épaisseur 25 µm) est choisie avec une porosité adaptée (1000 Daltons) de sorte que seuls les ions n'ayant pas réagi puissent la traverser.

La solution de dialyse est composée d'un mélange d'éthanol et de DEG en proportions volumiques 90/10 lors des trois premières dialyses, puis d'éthanol pur pour la dernière. Chaque dialyse dure 24 h et contient un volume total de solvant de 250 ml. Les nanoparticules sont ainsi récupérées dispersées dans de l'éthanol.

II-5.2. Fonctionnalisation des nanoparticules de Gd_2O_3 dopées par le MPTS

Le protocole utilisé pour la fonctionnalisation des nanoparticules de Gd_2O_3 est identique à celui utilisé pour la silice. 2 g de la solution précédente contenant 1,5% massique de nanoparticules est mélangé à 93 mg de MPTS. Le mélange est ensuite chauffé à reflux dans un ballon équipé d'un réfrigérant pendant 15h. Une solution incolore est récupérée en fin de synthèse.

La quantité de MPTS à introduire, afin de fixer le rapport molaire MPTS/Np Gd_2O_3 dopées, a été déterminée à partir de l'estimation de la masse d'une nanoparticule. Pour cela, la formule du § II-3.1. a été utilisée. Le diamètre des nanoparticules, mesuré en DLS, est de 0,9 nm, la densité de l'oxyde de gadolinium de $7,07 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa masse molaire $M(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 362,5 \text{ g.mol}^{-1}$. Ces données permettent d'estimer qu'il y a 22 motifs Gd_2O_3 dans une nanoparticule de 0,9 nm de diamètre.

II-5.4. Synthèse du réseau de PMMA contenant les nanoparticules de Gd_2O_3 -MPTS

La solution de MMA contenant les nanoparticules fonctionnalisées Gd_2O_3 -MPTS est préparée en mélangeant 1 g de MMA avec 1 g de la solution d'éthanol contenant 1,5% massique de nanoparticules fonctionnalisées. La différence des températures d'ébullition de l'éthanol (78 °C) et du MMA (101 °C) permet ensuite d'éliminer l'éthanol à l'évaporateur rotatif. Les nanoparticules de Gd_2O_3 modifiées avec le MPTS sont ainsi obtenues en solution dans le MMA (solution MMA- Gd_2O_3 -MPTS) à 1,5 wt%.

Le réseau de PMMA hybride contenant les nanoparticules luminescentes est synthétisé en dissolvant 5 mg de PCDH dans 1 g de la solution de MMA- Gd_2O_3 -MPTS. La solution est ensuite dégazée sous argon puis versée dans un moule. Le programme thermique appliqué est de 3h30 à 35 °C et 1h à 80 °C. Le matériau obtenu est transparent.

III- Techniques d'analyse

Afin de caractériser les différents matériaux synthétisés, plusieurs méthodes analytiques ont été utilisées. L'ensemble de ces techniques, qu'elles soient spectroscopiques ou mécaniques, sont présentées ici.

III-1. Suivi de la formation des réseaux par spectroscopie FTIR

Les spectres infrarouge sont enregistrés sur un spectromètre Brüker (Equinox 55) dans la gamme $2000\text{-}7000 \text{ cm}^{-1}$. Chaque spectre résulte de 16 acquisitions consécutives avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les scans sont répétés toutes les 5 minutes.

Une cellule infrarouge est réalisée pour chaque synthèse. Elle est composée de deux plaques de verre scellées et séparées par un joint en Téflon® d'un millimètre d'épaisseur. Cette épaisseur permet d'obtenir une intensité de la bande d'absorption des harmoniques suffisamment importante. Le mélange réactionnel, après avoir été dégazé sous argon, est injecté dans la cellule qui est ensuite placée dans un contrôleur automatique de température (Graseby Specac) dans lequel la température est régulée à ± 1 °C à l'aide d'un thermocouple (Figure 176).

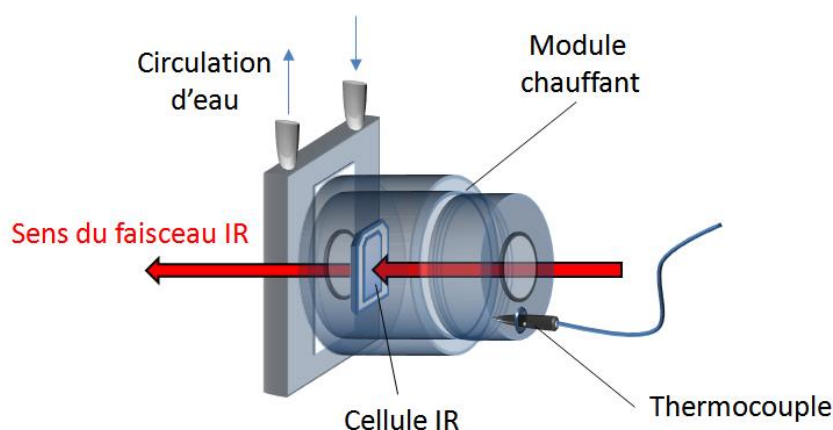


Figure 176 : Schéma du contrôleur automatique de température

La formation des réseaux de PCR39® et de PMMA est suivie en temps réel par la disparition des bandes d'absorption des liaisons H-C=C centrées respectivement à 6167 et 6136 cm^{-1} (Figure 176). L'aire de la bande d'absorption A est directement proportionnelle à la concentration des fonctions réactives car la loi de Beer-Lambert est vérifiée. La conversion totale p des fonctions réactives (allylique et vinylique) peut être évaluée à n'importe quel temps t par la relation :

$$p = 1 - \frac{A_t}{A_0}$$

où A_t représente l'absorption au temps t et A_0 l'absorption initiale de la bande caractéristique.

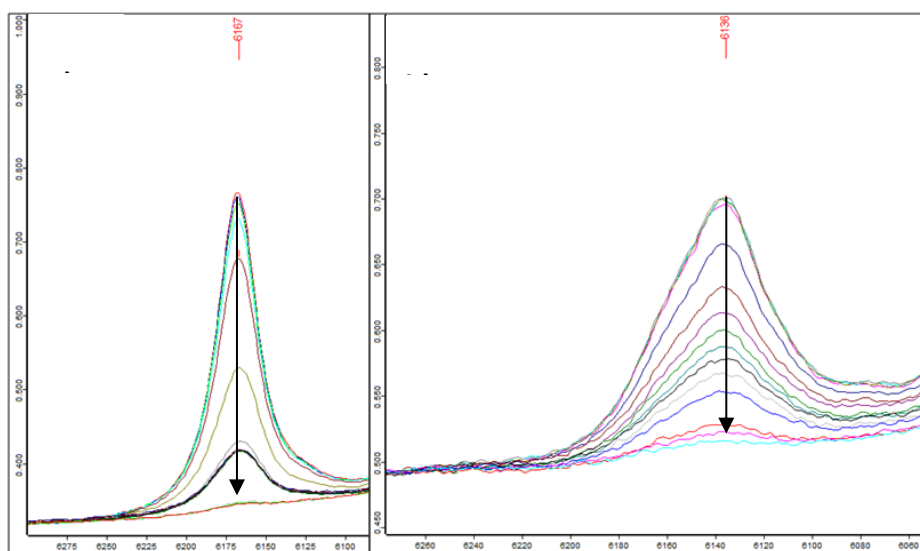


Figure 177 : Spectres d'absorbance IR lors du suivi de polymérisation de (a) le PMMA et (b) le PCR39

III-2. Extraction des réseaux

La quantité de matière soluble contenue dans un réseau correspond à la proportion de polymère linéaire ou de réactifs n'ayant pas réagi qu'il contient. Ces mesures permettent donc d'évaluer la qualité de réticulation des polymères dans les RIPs, les Semi-RIPs et les réseaux de PCR39® et de PMMA. Les matériaux sont extraits au Soxhlet avec du dichlorométhane à reflux pendant 72h.

Après extraction, l'échantillon est séché sous vide puis pesé. La fraction extraite (FE) est calculée en pourcentage massique par la relation suivante :

$$FE = \frac{M_0 - M_E}{M_0} \times 100$$

où M_0 et M_E représentent les masses respectivement avant et après extraction. Ces mesures ont été réalisées sur trois échantillons différents de chaque matériau et la valeur moyenne de ces mesures est rapportée.

Les fractions solubles sont analysées par RMN du proton sur un spectromètre Brüker Avance DPX-250 avec une fréquence de travail de 250 MHz. Les fractions solubles sont solubilisées dans du CDCl_3 (Aldrich). Les déplacements chimiques, indiqués en ppm, sont mesurés par rapport au déplacement chimique de la fraction non deutérée du solvant utilisé (à $\delta = 7,26$ ppm).

III-3. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les thermogrammes sont enregistrés sur une DSC Q100 (TA instruments) calibrée avec de l'indium, sous un flux d'argon de 50 mL.min⁻¹. Les échantillons sont placés dans une capsule hermétique en aluminium. Après un isotherme de 2 min à -50 °C, la rampe de température est de 10 °C.min⁻¹ entre -50 et 200 °C. Le premier balayage permet de détecter un éventuel exotherme correspondant à une fin de polymérisation. L'intégration de cette bande donne après calcul la proportion de fonctions réactives n'ayant pas réagi.

III-4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil ATG Q50 (TA instruments) sous un flux de 60 mL.min⁻¹ d'air synthétique avec une vitesse de balayage de 20 °C.min⁻¹ depuis la température ambiante jusqu'à 700 °C. Les échantillons analysés ont une masse comprise entre 5 et 20 mg. La température de dégradation est choisie arbitrairement comme étant celle à laquelle l'échantillon a perdu 5% de sa masse initiale.

III-5. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

Les caractérisations thermomécaniques des différents matériaux synthétisés sont réalisées sur un appareil Q800 (TA instruments) avec une sollicitation en mode tension. La déformation imposée est de 0,05%. Les mesures sont réalisées à une fréquence constante de 1 Hz et avec une vitesse de chauffe de 2 °C.min⁻¹ de 25 °C à 200 °C. Les dimensions de l'échantillon sont de l : 8mm x L : 20mm x e : 1mm.

L'analyse permet de mesurer le module de conservation E' et le module de perte E'' ainsi que le paramètre d'amortissement, aussi appelé facteur de perte, $\tan \delta$, se définissant comme :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

La valeur maximale du $\tan \delta$ permet alors de déterminer la température de relaxation mécanique α (T_α).

III-6. Spectroscopie UV-visible

Les valeurs d'absorbance dans le domaine UV-visible ont été mesurées avec un spectrophotomètre JASCO V-570. La vitesse de balayage est fixée à 400 nm.min⁻¹ entre 250 et 800 nm avec une largeur de bande de 2-8 nm. L'épaisseur des échantillons varie entre 250 µm et 3 mm.

III-7. Spectroscopie de fluorescence

Les longueurs d'onde d'émission ont été mesurées avec un spectrofluoromètre JASCO FP-6200. La vitesse de balayage est fixée à 1000 nm.min⁻¹ entre 350 et 600 nm avec une largeur de bande de 5 nm. L'épaisseur des échantillons est de 1 mm.

III-8. Analyse en Diffusion Statique de la Lumière (DLS)

La taille des nanoparticules a été mesurée par diffusion statique de la lumière, ou granulométrie laser. Cette méthode repose sur le principe du mouvement brownien auxquelles les particules sont soumises dans une solution. Le diamètre hydrodynamique r des particules est calculé à partir de la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$$

avec D la constante de diffusion, k_B la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité et r le rayon des particules supposées sphériques.

Les mesures ont été réalisées sur un Malvern Nano-S avec un laser à une longueur d'onde de 630 nm. Elles ont été réalisées à 25 °C et les solutions placées dans des cuves en quartz de 1 cm de côté. Les mesures sont données en pourcentage en nombre.

III-9. Vieillissement des matériaux

Les matériaux ont été vieillis dans une enceinte de vieillissement Xenotest 220/220+ (ATLAS) équipée d'une lampe au Xenon avec un filtre Xenochrome 320 permettant de reproduire le spectre solaire derrière une vitre en verre d'une épaisseur de 3mm (selon les indications de la Commission Internationale de l'Eclairage : CIE)

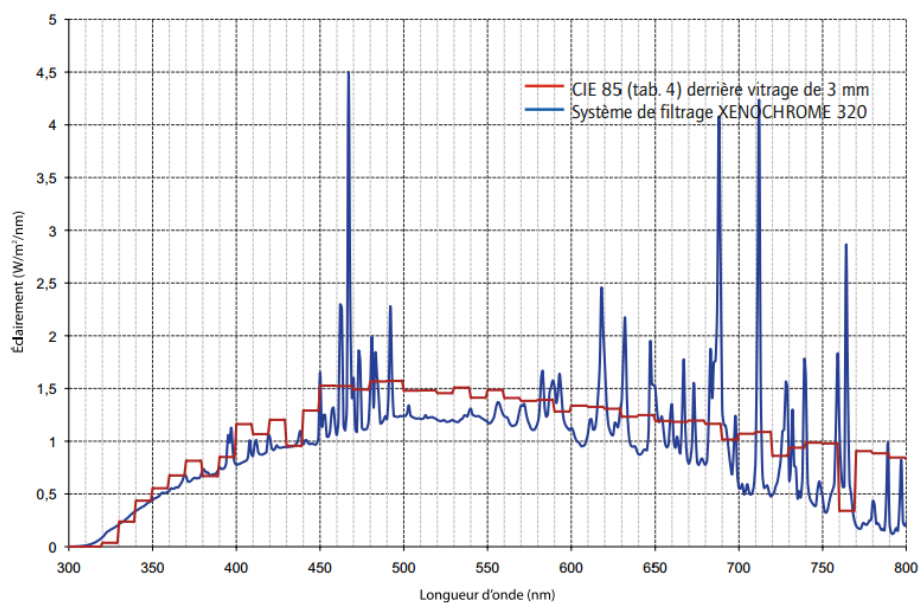


Figure 177 : Spectre d'éclairement en fonction de la longueur d'onde avec système de filtrage.

La lampe est placée verticalement au centre de l'enceinte tandis que les échantillons sont fixés autour de cette dernière. Un mouvement de rotation des échantillons permet une irradiation homogène sur toute la durée de l'exposition (Figure 178).

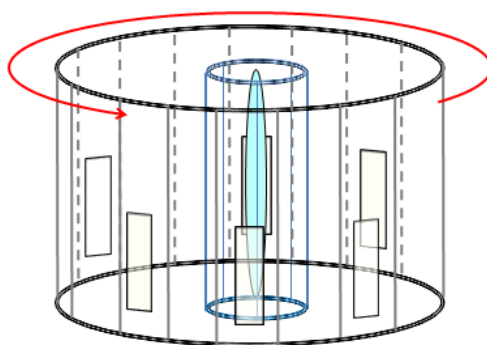


Figure 178 : Représentation schématique de la chambre de vieillissement

La température et l'humidité relative (H.R) sont contrôlées et fixées à 25 °C et 50 %.

III-10. Test de résistance aux rayures

III-10.1. Test de Wolff-Wilborn

Les essais de rayures ont été réalisés sur un appareil d'essai à la rayure Erichsen modèle 291 selon le test de Wolff-Wilborn (ISO 15184) aussi appelé essai de dureté crayon (Figure 179).

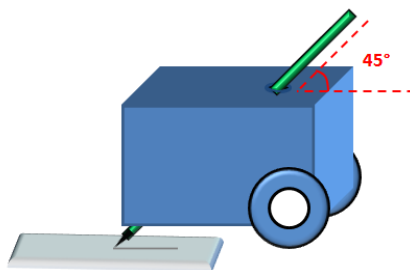


Figure 179 : Schéma de l'appareil d'essai à la rayure

Le principe consiste à déplacer un crayon avec une mine de dureté connue sur la surface de l'échantillon. L'angle que forme le crayon avec la surface est de 45° et la force appliquée de 7,5 N. Pour les essais de rayure, la dureté de la mine de crayon est de 8H.

Les profondeurs des rayures ont été mesurées avec un profilomètre Veeco Dektak 150. La vitesse de balayage est fixée à $1 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$ et la mesure est effectuée sur une longueur totale de 2 à 5 μm . Le balayage de la pointe du profilomètre se fait perpendiculairement au sens de la rayure. Trois mesures sont réalisées sur chaque rayure en différents points et une valeur moyenne de profondeur est calculée.

III-10.2. Test du Micro-Visio-Scratch (MVS)

Le Micro-Visio-Scratch (Figure 180) est dérivé d'un scléromètre, c'est-à-dire un appareil permettant initialement la mesure de dureté de surface. Cet appareil a été développé par l'équipe de Christian Gauthier du laboratoire Physique-Mécanique et Tribologie des Polymères (PMTP) de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg¹. L'ensemble des mesures ont donc été réalisées au PMTP.

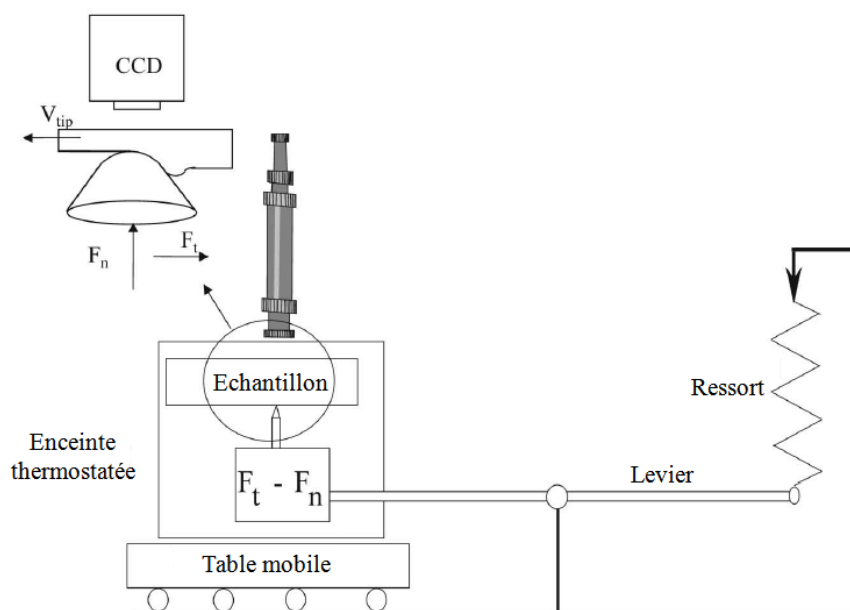


Figure 180 : Schéma du dispositif expérimental de rayure : Micro-Visio-Scratch

Ce dispositif expérimental permet d'appliquer une force normale (F_n) jusqu'à 25N, cette dernière ainsi que la force tangentielle résultante sont mesurées par des capteurs de force. La vitesse de rayure peut être comprise entre $1 \mu\text{m.s}^{-1}$ et 10 mm.s^{-1} . Lors de l'analyse, l'échantillon reste fixe et la vitesse de rayure est contrôlée par la vitesse de déplacement de la table motorisée. L'enceinte thermorégulée permet un contrôle précis de la température ($-70 \text{ }^\circ\text{C} < T < 110 \text{ }^\circ\text{C}$) et de l'humidité relative. Une caméra CCD placée sous l'échantillon (transparent) permet d'avoir une vision in-situ de l'aire de contact entre la pointe et la surface de l'échantillon. Il est alors possible d'observer l'apparition des déformations (élastique ou plastique) lors de l'essai de rayure.

Plusieurs paramètres de mesures ont été utilisés. L'étude de la déformation élastique a été effectuée à une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et à une vitesse fixe de $30 \mu\text{m.s}^{-1}$. Une force normale (F_n) est appliquée de 0,05 à 3 N par palier (typiquement 20 paliers). Le rayon de la bille utilisée est de 2,5 mm. L'étude de la déformation plastique a été réalisée dans les mêmes conditions, seul le rayon de la bille diffère, ce dernier étant alors de $96 \mu\text{m}$.

III-11. Test de résistance aux solvants

Les matériaux ont été partiellement immergés dans des solvants de différentes polarités (Tableau 7) à température ambiante pendant 10 min. Ils sont ensuite séchés à température ambiante et 50% d'humidité relative pendant 20 h selon la norme MIL-C-48497A (« Military specification coating, single or multilayer, interference : durability requirements for »). La zone entre la partie immergée et non immergée est caractérisée au profilomètre Veeco Dektak 150. Les zones immergées dans le solvant des échantillons ont

également été analysés par microscopie optique avec un Olympus BX60M équipé d'un objectif UMPLAN FI (10X/0.3 BD).

III-12. Analyse MET

Les images en microscopie électronique à transmission sont réalisées au Centre de Microscopie Electronique Stéphanois avec un microscope Hitachi H-800, sur des coupes ultrafines des matériaux d'environ 40 nm. Le contraste entre phase inorganique et organique est amélioré par le marquage de la phase organique au tétraoxyde d'osmium (OsO_4).

Références bibliographiques

- ¹ Gauthier, C.; Lafaye, S.; Schirrer, R. *Tribol. Int.* **2001**, *34*, 469–479.

Liste des Figures

Chapitre 1 : Réseaux Interpénétrés de Polymères PCR39[®] /PMMA

Figure 1 : Structures chimiques du (A) PCR39 [®] et (B) Poly(carbonate de bisphénol A).....	23
Figure 2 : Images MEB du mélange PCBA/PMMA (90/10) (a) non déformé et (b) déformé le long de la direction de déformation- barre d'échelle : 1 μm ¹²	24
Figure 3 : Conversion du MMA en fonction du temps dans des mélanges MMA/CR39 [®] (a) 100/0, (b) 75/25 (c) 50/50 et (d) 25/75.....	26
Figure 4 : Schéma de synthèse d'un RIP par voie <i>in situ</i> séquentielle (1-2) ou simultanée (3).....	28
Figure 5 : Schéma des différentes morphologies des phases dans les RIPs (A) co-continuité et (B) phase dispersée.....	29
Figure 6 : Précurseurs du réseau polyuréthane (PU) : (A) Toluène diisocyanate et (B) Polypropylène glycol.....	31
Figure 7 : Précurseurs du réseau de Polyisobutylène	31
Figure 8 : Image AFM d'un RIP Polyisobutylène/PMMA (30/70)	32
Figure 9: Formule du caoutchouc naturel.....	32
Figure 10: Contrainte à la rupture des Semi-RIP en fonction de la proportion massique en PMMA pour deux densités de réticulation différentes (rayures) 0,5% et (points) 1,5%	34
Figure 11 : Formule de l'acétate de cellulose	34
Figure 12 : Représentation schématique d'un RIP CA/PMMA greffé	35
Figure 13 : Courbes de traction des réseaux simples CA et PMMA et des RIPs	35
Figure 14 : Structure du Poly(oxyde de phénylène)	36
Figure 15 : Structure du PVC réticulé par le phtalate de diallyle	36
Figure 16 : Image MEB d'un (a) RIP PCR39/CAB (1 :0,4) et (b) du Semi-RIP PCR39/CAB (1 :0,4).....	38
Figure 17 : Transmission (normalisée à 460 nm) en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaOH à 1 mol.L ⁻¹ du réseau (▲) PCR39 [®] et des RIPs PCR39 [®] /CAB (○) (1 :0,1) ; (●) (1 :0,2) ; (■) (1 :0,3) et (✱) (1 :0,4).....	38
Figure 18 : Précurseurs du réseau de Polyuréthane : (A) dicyclohexane diisocyanate (B) polypropylène glycol diol et (C) polypropylène glycol triol.....	39
Figure 19 : Image MET des RIPs PCR39 [®] /PU (A) (90/10) (x10000), (B) (80/20) et (C) (70/30) (x 2500).....	39
Figure 20 : Variation de l'élongation à la rupture des RIP PCR39 [®] /PU en fonction de la proportion en PU	40
Figure 21 : Poly(Carbonate-Uréthane).....	40

Figure 22: Image MET d'un RIP PCU-PMMA (50-50) -Les zones sombres correspondent au PCU marqué par le tétr oxyde d'osmium - Agrandissement (a) x 4485 ; (b) x 13800	40
Figure 23 : Images MEB de (a) : Mélange PCU / PMMA _{linéaire} (50/50), (b) Semi-RIP PCU _{réticulé} / PMMA _{linéaire} (50/50) et (c) Semi-RIP PCU _{linéaire} / PMMA _{réticulé} (50/50)	41
Figure 24 : Images MEB du RIP PCU/PMMA (50/50) utilisant comme amorceur (a) DCP, (b) POB/DMA	41
Figure 25 : Conversion des fonctions insaturées en fonction du temps lors de la synthèse des réseaux simples PCR39 [®] (◆) et PMMA (X) et des RIP PCR39 [®] /PMMA ₃ (Δ) (25/75), (O) (50/50) et (□) (75/25). Programme thermique : 210 min à 35 °C, puis 80 °C et 100 °C	44
Figure 26 : Analyse DSC des réseaux simples de (a) PMMA et (b) PCR39 [®] après synthèse : 1 ^{er} balayage – 10 °C.min ⁻¹	45
Figure 27 : Analyses DSC sur les RIPs PCR39 [®] /PMMA (a) (25/75), (b) (50/50) et (c) (75/25) synthétisés 3h30 à 35 °C, 2h à 80 °C puis 1h à 100 °C – Premier balayage – 10 °C.min ⁻¹	47
Figure 28 : Fraction soluble en fonction de la quantité de PCR39 [®] dans le Semi-RIP.....	49
Figure 29 : Conversion des fonctions insaturées en fonction du temps lors de la synthèse du (○) RIP et du (+) Semi-RIP PCR39 [®] /PMMA _{linéaire} (50/50)	50
Figure 30 : (A) Module de conservation et (B) facteur de perte en fonction de la température des réseaux PCR39 [®] (◆) et PMMA ₃ (X) et des RIPs PCR39 [®] /PMMA ₃ (Δ) (25/75), (O) (50/50) and (□) (75/25). Vitesse de balayage : 2 °C/min	51
Figure 31 : Estimation à partir de la Loi de Fox des températures de relaxation mécanique des RIPs PCR39 [®] /PMMA ₃ en fonction de la proportion massique de PMMA. (■) points expérimentaux	53
Figure 32 : Effet de la densité de réticulation du PMMA sur (A) le module de conservation et (B) le facteur de perte dans un RIP PCR39 [®] /PMMA _x (50/50) avec x = (□) 0, (●) 3, (△) 5, et (×) 10wt% d'EGDM. Vitesse de balayage: 2 °C/min.	54
Figure 33 : Absorbance et transmission à 460 nm (insert) des réseaux simples PCR39 [®] (◆) et PMMA ₃ (X) et des RIPs PCR39 [®] /PMMA ₃ (Δ) (25/75), (O) (50/50) et (□) (75/25).	55
Figure 34 : Turbidité ($\lambda_{abs} = 460$ nm) en fonction de la quantité de PCR39 [®] dans le RIP	56
Figure 35 : Absorbance à 315 nm en fonction de la proportion de PCR39 [®] dans le RIP PCR39 [®] /PMMA.....	57
Figure 36 : Effet de l'épaisseur sur la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance d'un RIP PCR39 [®] /PMMA ₃ (50/50) est égale à 1 (a) 250 μ m, (b) 500 μ m, (c) 1mm et (d) 3mm	57
Figure 37 : Profondeur de rayure en fonction de (A) la composition des RIPs PCR39 [®] /PMMA et (B) la densité de réticulation du PMMA dans un RIP PCR39 [®] /PMMA (50/50) (●) et dans les réseaux simples PMMA (▲).....	59
Figure 38 : Schéma de fonctionnement du Micro-Visio-Scratch.....	60
Figure 39 : Photographies de l'aire réelle de contact lors d'une réponse (A) élastique, (B) viscoélastique et (C) viscoplastique.....	61
Figure 40 : Allure générale des courbes obtenues lors des essais de rayure avec le Micro-Visio-Scratch	62

Figure 41 : Courbes de Pression de contact en fonction de la déformation des réseaux simples PCR39® et PMMA ₅ et des RIPs PCR39®/PMMA ₅ de différentes compositions.....	63
Figure 42 : Pression limite et déformation limite à l'apparition de la rayure en fonction de la proportion de PCR39® dans les RIPs.....	63
Figure 43 : Fissuration apparaissant (A) sous le contact et (B) derrière le contact lors d'essais de rayure sur respectivement un PMMA et un PCR39®	64
Figure 44 : Observation des endommagements par microscopie optique du réseau (A) PMMA ₅ , et des RIPs PCR39®/PMMA (B) (75/25) et (C) (50/50)	64
Figure 45 : Pourcentage de recouvrement en fonction de la proportion massique de PCR39® dans les RIPs	65
Figure 46 : Profils de la surface des réseaux simples PMMA (—) et PCR39® (...) et du RIP PCR39®/PMMA ₃ (50/50) (---) après immersion dans (A) le dichlorométhane et (B) l'acétone. Au-dessus. photos de microscopie optique (Olympus BX 60) des réseaux PMMA ₃ et PCR39® et du RIP PCR39®/PMMA ₃ (50/50) après immersion- Grossissement x20	67

Chapitre 2 : Vieillessement des RIPs PCR39® /PMMA

Figure 47 : Mécanismes réactionnels lors des réactions de Norrish de type I et 2.....	75
Figure 48 : Spectre de masse d'un PMMA après son irradiation à 248 nm	76
Figure 49 : Spectre IR avant/après irradiation du PMMA à 248 nm	76
Figure 50 : Mécanisme réactionnel de la dégradation du PMMA lors du vieillissement aux UV à 248 nm ⁴	77
Figure 51 : Evolution du spectre FTIR dans le domaine 4000-3000 cm ⁻¹ du PMMA exposé au UV ($\lambda > 300$ nm) à 60 °C pendant (a) 0 ; (b) 48 ; (c) 98 ; (d) 149 ; (e) 248 ; (f) 413 ; (g) 596 et (h) 950 heures ⁵	77
Figure 52 : Représentation des étapes de dégradation lors du vieillissement du PMMA	78
Figure 53 : Spectre IR du PMMA, A : avant vieillissement ; B : après 1570h de vieillissement ; A-B : Soustraction des courbes (A – B)	79
Figure 54 : Tg du PMMA en fonction du temps de vieillissement	79
Figure 55 : Courbes de contrainte/déformation d'un PMMA réticulé en fonction de la dose d'UV reçue	80
Figure 56 : Evolution du module d'Young de surface en fonction de la dose d'irradiation d'un PMMA (a) réticulé à 80% et (b) linéaire	81
Figure 57 : (a) Produit du réarrangement de Photo-Fries et (b) Structure du phénylsalicylate	82
Figure 58 : Spectres FTIR du PCA exposé à 254 nm (a) sous vide et (b) sous air pendant (A) 30 min, (B) 15 h, (C) 56 h et (D) 713 h.....	83
Figure 59 : Effet du temps d'irradiation sur les spectres (a) UV-Visible et (b) IR du PCBA	84
Figure 60 : (A) Microdureté et (B) Absorbances à 3450, 1735 et 1838 cm ⁻¹ du polycarbonate de bisphénol A en fonction du temps de vieillissement	85

Figure 61 : Photo-oxydation du groupe allylique	86
Figure 62 : Photo-oxydation du groupe carbonyle	87
Figure 63 : Photo-oxydation du groupe éther.....	88
Figure 64 : Spectres UV-Vis d'un PCR39® après différents temps d'exposition aux UVC de longueur d'onde 254 nm	89
Figure 65 : Absorbance relative des bandes d'absorption à (A) 1535 et (B) 1727 cm ⁻¹ en fonction du temps d'irradiation	91
Figure 66 : Modification de la structure du BADA sous irradiation UV	92
Figure 67 : Transmission normalisée en fonction du temps après exposition à une lampe UV 12 W de (▲) PCR39® (○) RIP PCR39®/CAB (1-0,1) (■) RIP PCR39®/CAB (1-0,3) et (×) RIP PCR39®/CAB (1-0,4).....	92
Figure 68 : Spectres FTIR montrant la différence d'absorbance entre le temps initial et (a) 120 h, (b) 160 h et (c) 200 h d'irradiation UV de (A) le polyuréthane et (B) le S-IPN-2.....	93
Figure 69 : Images de microscopie optique (X 300) avant et après 200 h d'irradiation des films de (a) polyuréthane, (b) S-IPN-1 et (c) S-IPN-2.....	93
Figure 70 : Spectres infrarouge représentant la variation d'absorbance du (A) PCR39® et (B) PMMA ₅ exposés à la lumière artificielle pendant (a) 88, (b) 189 et (c) 336h.	95
Figure 71 : Spectre Infrarouge représentant ΔAbs du PMMA ₅ vieilli pendant (a) 88 h, (b) 189 h et (c) 336 h dans les domaines (A) : 1780-1760 cm ⁻¹ et (B) : 2900-2800 cm ⁻¹	96
Figure 72 : Spectre Infrarouge représentant ΔAbs du PMMA ₅ vieilli pendant (a) 88h, (b) 189h et (c) 336h – Domaine spectral : 1660-1640 cm ⁻¹	97
Figure 73 : Différence d'absorbance des RIPs PCR39®/PMMA ₅ (A) (25/75) (B) (50/50) et (C) (75/25) après différents temps d'exposition.	98
Figure 74 : Variations d'absorbance à 3510 cm ⁻¹ pour un temps de vieillissement de (■) 336, (■) 189 et (□) 88 h en fonction de la proportion de PCR39® dans le RIP	98
Figure 75 : Variation d'absorbance à 3635 cm ⁻¹ pour un temps de vieillissement de 336 h, en fonction de la proportion de PCR39® dans le RIP	99
Figure 77 : Comparaison des spectres d'absorbance des RIPs PCR39®/PMMA ₅ (A) (75/25), (B) (50/50) et (C) (25/75) vieillis à (—) 0 h, (- - -) 88 h, (···) 189 h et (-·-·) 336 h	101
Figure 78 : Différence d'absorbance à 335 nm des réseaux (◇) PMMA ₅ et (○) PCR39® et des RIPs PCR39®/PMMA ₅ (■) (25/75), (Δ) (50/50) et (□) (75-25) en fonction du temps de vieillissement.....	101
Figure 79 : Variation de la différence d'absorbance à 335 nm après 336 h d'exposition en fonction de la proportion de PCR39®	102
Figure 80 : Evolution de ΔE* des réseaux (◆) PCR39® et (✱) PMMA ₅ et des RIPs PCR39®/PMMA ₅ (×) (25/75) (▲) (50/50) et (■) (75/25) en fonction du temps de d'exposition.....	103
Figure 81 : Variation de b* après 336h d'exposition en fonction de la proportion en PCR39® dans le RIP	104

Figure 82 : Différences d'absorbance après différents temps de vieillissement des RIPs PCR39®/PMMA (50/50) dans lesquels le PMMA est réticulé avec (A) 1% EGDM (B) 5% EGDM et (C) 10% EGDM par rapport au PMMA	105
Figure 83 : Différence d'absorbance à 3510 cm^{-1} en fonction du taux de réticulation du PMMA dans le RIP PCR39/PMMA(50/50) pour des temps de vieillissement de (■) 336, (■) 189 et (□) 88 h	105
Figure 84 : Comparaison de la différence d'absorbance à 335 nm des RIPs PCR39®/PMMA _x (50/50) contenant (◇) 1%, (△) 5% et (○) 10% d'EGDM en fonction du temps d'exposition	106
Figure 85 : Différence d'absorbance des réseaux de (A) PCR39® et (B) PMMA ₅ en fonction du temps de vieillissement	107
Figure 86 : Déconvolution du spectre FTIR du PMMA ₅ à 18 mois de vieillissement.....	108
Figure 87 : Aires des bandes à (▲) 3635 cm^{-1} et (■) 3500 cm^{-1} du PMMA ₅ en fonction du temps de vieillissement naturel.....	109
Figure 88 : Spectres FTIR d'un réseau PMMA vieilli naturellement 20 mois (- - -) sans traitement et (—) séché sous vide à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$	110
Figure 89 : Aire de la bande à 3510 cm^{-1} du PCR39® vieilli (◆) artificiellement et (■) naturellement en fonction du temps	110
Figure 90 : Mesures colorimétriques des réseaux de PMMA ₅ vieilli (○) naturellement et (●) artificiellement et de PCR39® vieilli (□) naturellement et (■) artificiellement - valeur de b^* en fonction des temps de vieillissements naturel et artificiel	111
Figure 91 : Différence d'absorbance des RIP PCR39®/PMMA ₅ (A) (25/75), (B) (50/50) et (C) (75/25) vieillis naturellement (—) 2 mois, (---) 4 mois et (---) 5 mois, (—) 11 mois et (---) 16 mois.....	112
Figure 92 : Aires des bandes d'absorption à (A) 3635 cm^{-1} et (B) 3510 cm^{-1} des réseaux de (◆) PMMA ₅ et (◆) PCR39® et des RIPs PCR39®/PMMA ₅ (×) (75/25), (▲) (50/50) et (■) (25/75).....	113
Figure 93 : Variation du b^* des réseaux de (◆) PCR39® et (★) PMMA ₅ et des RIPs PCR39®/PMMA ₅ (×) (25/75) (▲) (50/50) et (■) (75/25) en fonction du temps au cours de leur vieillissement naturel	114

Chapitre 3 : Réalisation de Réseaux Interpénétrés de Polymères Hybrides : PCR39® /PMMA hybride

Figure 94 : Schéma des différentes architectures de matériaux hybrides associant (●) phase organique et (◆) phase inorganique ¹	120
Figure 95 : Schéma de la fonctionnalisation de nanoparticules de zirconium par le MPTS ¹²	122
Figure 96 : TGA de (a) PMMA, (b) PMMA/MPTS_ZrO ₂ (61/39) et un mélange de PMMA contenant (c) ZrO ₂ et (d) MPTS-ZrO ₂ (7/1)	122
Figure 97 : Schéma de la fonctionnalisation de nanofibres d'oxyde de titane par l'acide méthacrylique, puis formation du matériau hybride TiO ₂ -PMMA	123

Figure 98 : Evolution du module de Young du matériau hybride TiO_2 -PMMA en fonction de la nature et du taux des charges d'oxyde de titane (●) nanofibres fonctionnalisées ; (○) nanofibres non fonctionnalisées ; (▲) nanosphères fonctionnalisées et (△) nanosphères non fonctionnalisées	124
Figure 99 : Schéma de la fonctionnalisation des nanoparticules de Silice par l'AGE	124
Figure 100 : Image MEB (gauche) et EDX (droite) du matériau PMMA contenant 50% massique de silice fonctionnalisée AGE	125
Figure 101 : Image MET du matériau hybride PMMA-Silice avec 23% de silice	125
Figure 102 : Analyse DMA des matériaux hybrides PMMA-silice contenant différentes proportions de silice .	126
Figure 103 : (A) Thermogramme et (B) $\tan \delta$ des matériaux hybrides contenant 40% de nanoparticules de (a) silice, (b) silice- écorce PMMA hybrides (78/22) et (c) silice- écorce PMMA hybride (57/43).....	127
Figure 104 : (A) Microdureté et (B) Abrasion et voilage après 100 cycles au Taber CS 10 et 50 cycles au Taber S 42 respectivement d'un revêtement hybride de type polyacrylate en fonction du taux de silice fonctionnalisée incorporé.....	129
Figure 105 : Comparaison de la perte de masse en fonction du temps d'abrasion d'un revêtement commercial et d'un revêtement hybride PMMA avec 30% de silice	130
Figure 106 : (a) Volume et (b) profondeur de rayures réalisées sur un PMMA en fonction du type de fonctionnalisation des charges de silice introduites à la surface.....	131
Figure 107 : Modules de conservation et $\tan \delta$ en fonction de la température du PC contenant (○) 0 %, (□) 1 %, (...) 1.6 %, (●) 2.3 % d' Al_2O_3 et (—) 2 % d' Al_2O_3 mélangé à un PC déjà synthétisé	132
Figure 108 : Profondeur de rayure en fonction de la charge appliquée à la surface d'un PC modifié (●) ou non(○) par un revêtement hybride PC/ SiO_2	133
Figure 109 : Structure du 3-(méthacryloxy)propyl-triméthoxysilane (MPTS).....	134
Figure 110 : Spectre DLS présentant la taille des nanoparticules de silice commerciales	135
Figure 111 : Analyse thermogravimétrique de nanoparticules de SiO_2 préalablement séchées.....	135
Figure 112 : Schéma réactionnel des étapes de condensation d'alcoxysilane en milieu acide et basique	136
Figure 113 : Comparaison des thermogrammes TGA des (a) SiO_2 (b) MPTS et (c) SiO_2 -MPTS	138
Figure 114 : Spectre IR (trait plein) des nanoparticules de silice fonctionnalisées en milieu acide et (pointillé) du MPTS seul.....	139
Figure 115 : Spectres DLS de solutions MMA- SiO_2 -MPTS préparée à partir de deux modifications différentes (trait continu) et des nanoparticules de silice avant fonctionnalisation (tirets).....	139
Figure 116 : Analyse thermogravimétrique des différentes nanoparticules SiO_2 -MPTS modifiées avec R = (a) 50, (b) 75, (c) 100 et (d) 150.....	141
Figure 117 : Comparaison des thermogrammes du (—) MPTS, (---) PMPTS, (- -) PolyMPTS et (—) des nanoparticules de SiO_2 modifiée avec le MPTS	142

Figure 118 : Comparaison des spectres Infrarouge des NpSiO ₂ fonctionnalisées avec le MPTS avec différents rapports R : (a) 50, (b) 75, (c) 100 et (d) 150.....	143
Figure 119 : Spectres de distribution en nombre enregistrés sur des solution de MMA contenant 1% en masse de SiO ₂ -MPTS modifiées avec des rapports (a) 50, (b) 75, (c) 100 et (d) 150	144
Figure 120 : (A) Spectre DLS de distribution en intensité des tailles de nanoparticules de SiO ₂ fonctionnalisées avec différents rapports R : (a) 50, (b) 75, (c) 100 et (d) 150 ; (B) (○) Polydispersité et (■) diamètre des nanoparticules en fonction du rapport R.....	144
Figure 121 : (■) Diamètre des nanoparticules fonctionnalisées et (○) polydispersité en fonction du temps dans le MMA – Mesure par DLS	145
Figure 122 : Taux d'extractibles contenus dans les réseaux de PMMA en fonction de la proportion massique de nanoparticules fonctionnalisées introduites.....	146
Figure 124 : Courbes de tan δ en fonction de la température des réseaux de PMMA contenant (◇) 4,5% ; (□) 6% ; (○) 7% ; (△) 8,5% et (×) 13,5% de nanoparticules SiO ₂ -MPTS – Encart : (■) Tan δ et (○) Tα en fonction de la proportion de SiO ₂ -MPTS	148
Figure 125 : Module de conservation E' en fonction de la température des réseaux de PMMA contenant (◇) 4,5% ; (□) 6% ; (○) 7% ; (△) 8,5% et (×) 13,5% de nanoparticules de SiO ₂ -MPTS	149
Figure 126 : Prise en masse en fonction du temps d'immersion dans le dichlorométhane des réseaux de PMMA contenant (■) 4,5% de SiO ₂ (□) 6% de SiO ₂ et (▲) 7% de SiO ₂ – en masse.....	150
Figure 127 : Images TEM d'un PMMA contenant 7wt% de nanoparticules à différents grossissement (A) X 59900 et (B) 257000.....	152
Figure 128 : Prise en masse du réseau PMMA-SiO ₂ à 7% immergé dans un mélange (△) CR39®/CH ₂ Cl ₂ (50/50) et (▲) le dichlorométhane seul.	153
Figure 129 : (A) Tanδ et (B) Module de conservation E' des réseaux (×) PCR39®, (○) PMMA-SiO ₂ 7% et (◇) du RIP séquencé PCR39®/PMMA-SiO ₂ 7% (33/66)	154
Figure 130 : (A) Tanδ et (B) Module de conservation E' des réseaux simples (×) PCR39® et (○) PMMA-SiO ₂ 7% et des RIPs PCR39®/PMMA-SiO ₂ 7% (33/66) synthétisés par voie (◇) séquencée et (□) in situ et (△) Semi-RIP PCR39®/PMMA (33/66)	156
Figure 131 : Pourcentage de transmission des RIP PCR39®/PMMA-SiO ₂ (—) (25/75), (- - -) (50/50) et (···) (75/25) contenant 13 wt% de SiO ₂	158
Figure 132 : (A) Tα et (B) Module de conservation au plateau caoutchoutique des (■) RIPs PCR39®/PMMA SiO ₂ -MPTS 13% et (○) Semi- RIPs PCR39®/PMMA _{linéaire} en fonction de la proportion de PCR39®	158
Figure 133 : Images MET des RIPs PCR39®/PMMA (A) (25/75), (B) (50/50) et (C) (75/25) contenant 7wt% de nanoparticules par rapport au PMMA - grossissement x 171000	159
Figure 134 : Profondeur des rayures réalisées avec un crayon de mine 8H sur le PMMA réticulé avec différentes proportions de silice fonctionnalisée.....	160
Figure 135 : Profondeur de rayure réalisée au crayon de mine 8H sur un RIP PCR39®/PMMA-SiO ₂ (50-50) en fonction de la quantité de silice modifiée introduite.....	161

Figure 136 : Profondeur de rayure réalisée au crayon de mine 8H sur (■) un RIP PCR39®/PMMA-SiO₂ 6% et (○) un RIP PCR39®/PMMA₃ en fonction de la proportion de PCR39® dans le RIP 162

Chapitre 4 : Développement d'un capteur de rayonnements UV intégré aux RIPs PCR39®/PMMA

Figure 137 : Tableau « Guirlande de fleurs » au cours de la restauration de son vernis 168

Figure 138 : Réponse du capteur lors d'irradiations UV successives de 4,5 mW.cm⁻² en fonction du nombre de nanotubes (129 à 219) connectés en parallèle sur les électrodes 169

Figure 139 : Réponse du capteur préparé avec une couche de TiO₂ déposée à partir de différents solvants. .. 170

Figure 140 : Réponse spectrale du détecteur de type GaN lors de son irradiation avec une lampe au xénon .. 171

Figure 141 : Diagramme de Jablonski. 172

Figure 142 : Spectre d'émission de nanoparticules de taille (a) 23, (b) 42, (c) 48 et (d) 55 Å avec ou sans coquille de ZnS..... 173

Figure 143 : Principales transitions des ions lanthanides conduisant à une fluorescence dans le domaine du visible 174

Figure 144 : Comparaison d'un diagramme d'émission d'un chromophore organique (à gauche) et d'un ion lanthanide (à droite) 174

Figure 145 : Schéma réactionnel de formation des nanoparticules d'oxyde métallique 175

Figure 146 : Spectres d'émission-excitation du PCR39® - λ_{ex} = 365 nm..... 177

Figure 147 : Spectres de fluorescence des réseaux de (a) PCR39®, des RIPs PCR39®/ PMMA₅ (b) (75/25), (c) (50/50), (d) (25/75) et (e) PMMA₅ – Encart : Intensité des bandes d'émission à (○) 402 nm et (■) 446 nm en fonction de la proportion massique de PCR39® 177

Figure 148 : Image du (a) PCR39® et des RIPs PCR39®/PMMA₅ (b) (75/25), (c) (50/50) et (d) (25/75) et de (e) PMMA₅ sans excitation (en haut) et sous irradiation à 365 nm (en bas)..... 178

Figure 149 : Formule chimique du 9,10 -diphénylanthracène 179

Figure 150 : tanδ en fonction de la température des RIPs PCR39®/PMMA₅ (50-50) contenant (◇) 0 ; (□) 0,05 ; (○) 0,10 et (△) 0,15 wt% de DPA..... 180

Figure 151 : Modules de conservation en fonction de la température des RIPs PCR39®/PMMA₅ (50/50) contenant ((◇) 0 ; (□) 0,05 ; (○) 0,10 et (△) 0,15 wt% de DPA 181

Figure 152 : Image des RIPs PCR39®/PMMA₅ (50/50) contenant différents taux de DPA exposés à la lumière du jour 181

Figure 153 : Mesure colorimétrique sur b* des RIPs PCR39®/PMMA₅ (50/50) en fonction du taux de DPA introduit 182

Figure 154 : Spectre d'absorbance du RIP PCR39®/PMMA ₅ (50/50) (- - -) sans DPA et (—) avec 0,15 wt% de DPA – (···) DPA (0,15 wt%) en solution dans le cyclohexane –	182
Figure 155 : Spectres d'émission-excitation du RIP PCR39®/PMMA ₅ (50/50) à 0,15wt% de DPA.....	183
Figure 156 : Spectre de fluorescence de RIP PCR39®/PMMA ₅ (50/50) contenant (a) 0,25 (b) 0,15, (c) 0,10, (d) 0,05 wt% et (e) 0% de DPA – Encart : Intensité d'émission à 402 nm en fonction du taux de DPA	184
Figure 157 : Images des RIPs PCR39®/PMMA ₅ (50/50) contenant différents taux de DPA exposés à un rayonnement à 365 nm – RIP sans DPA à gauche	184
Figure 158 : Spectre de fluorescence de RIP PCR39®/PMMA ₅ (50/50) contenant 0,15 wt% de DPA (a) avant et (b) après vieillissement sous excitation à 376 nm	185
Figure 159 : RIP PCR39®/PMMA ₅ (50/50) contenant différentes quantités de DPA (haut) avant et (bas) après leur exposition à 365 nm pendant 1 semaine.....	186
Figure 160 : Valeurs de b* des RIPs PCR39®/PMMA ₅ (50/50) vieillies naturellement pendant un an en fonction du taux de DPA.....	186
Figure 161 : Schéma réactionnel de la photo-oxydation de l'anthracène	187
Figure 162 : Evolution des spectres d'émission ($\lambda_{ex}=275$ nm) des dialysats au cours des dialyses successives – Encart : agrandissement des bandes centrées à 481 et 613 nm	189
Figure 163 : Thermogrammes des solutions de Gd ₂ O ₃ :Tb dans (–) le DEG avant dialyse et dans (- -) l'éthanol après dialyse.	190
Figure 164 : Mesure de la taille des nanoparticules de Gd ₂ O ₃ :Tb en diffusion de la lumière (- -) avant et (–) après fonctionnalisation par le MPTS.	191
Figure 165 : Schéma de fonctionnalisation des nanoparticules de Gd ₂ O ₃ :Tb par le MPTS.....	192
Figure 166 : Thermogrammes des nanoparticules de (a) SiO ₂ -MPTS (b) Gd ₂ O ₃ :Tb-MPTS et (c) MPTS.....	193
Figure 167 : Spectre d'émission des nanoparticules de Gd ₂ O ₃ :Tb-MPTS modifiées avec le MPTS introduit avec un rapport de (a) 100, (b) 500 et (c) 1000 et (d) avant fonctionnalisation	194
Figure 168 : Spectre d'émission des réseaux (a) PMMA ₅ , (b) PMMA – Gd ₂ O ₃ :Tb-MPTS et de la solution de (c) Gd ₂ O ₃ :Tb-MPTS – excitation à 275 nm.....	195
Figure 169 : Spectre d'excitation ($\lambda_{em}=465$ nm) et d'émission ($\lambda_{ex}=378$ nm) de la solution de nanoparticules de Gd ₂ O ₃ :Eu.....	197
Figure 170 : RIP PCR39®/PMMA-Gd ₂ O ₃ :Eu 1 wt% (50/50) (a) avant irradiation et (b) irradié à 378 nm	198
Figure 171 : Spectre d'émission ($\lambda_{ex}=378$ nm) de (a) RIP PCR39®/PMMA Gd ₂ O ₃ :Eu 1%wt (50/50) et des réseaux de (b) PCR39® et (c) PMMA ₅	199

Annexe Chapitre 2

Figure 172 : Spectres UV-Visible du PCR39® (–) avant et (---) après 18 mois de vieillissement naturel	211
---	-----

Figure 173 : Schéma du moule de synthèse.....	216
Figure 174 : Différentes étapes lors de la synthèse des nanoparticules de SiO ₂ fonctionnalisée par le MPTS ..	218

Partie Expérimentale

Figure 175 : Analyse thermogravimétrique des solutions de MMA-SiO ₂ -MPTS après évaporation d'une partie du MMA	219
Figure 176 : Schéma du contrôleur automatique de température.....	222
Figure 177 : Spectre d'éclairement en fonction de la longueur d'onde avec système de filtrage.....	226
Figure 178 : Représentation schématique de la chambre de vieillissement	226
Figure 179 : Schéma de l'appareil d'essai à la rayure	227
Figure 180 : Schéma du dispositif expérimental de rayure : Micro-Visio-Scratch	228

Liste des Tableaux

Chapitre 1 : Réseaux Interpénétrés de Polymères PCR39[®] /PMMA

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des vitrages inorganique et organique.....	17
Tableau 2 : Différentes architectures RIP ou Semi-RIP à base de PMMA	30
Tableau 3 : Tg et tan δ des semi-RIP NR/PMMA _{réticulé} avec différentes proportions de réticulant EGDM.....	33
Tableau 4 : Résultats de l'analyse MDSC des différents Semi-RIP NR/PMMA	33
Tableau 5 : RIPs à base de polycarbonates	37
Tableau 6 : Fractions solubles contenues dans les différents Semi-RIPs PCR39 [®] /PMMA (programme thermique : 3 h 30 à 35 °C, 2 h à 80 °C puis 1 h à 100 °C).....	49
Tableau 7 : Evaluation visuelle de l'impact des solvants sur l'aspect des réseaux simples PMMA et PCR39 [®] et sur le RIP PCR39 [®] /PMMA (50/50).....	66

Chapitre 2 : Vieillissement des RIPs PCR39[®] /PMMA

Tableau 8 : Bandes caractéristiques du photovieillissement du PMMA et du PCR39 [®]	90
---	----

Chapitre 3 : Réalisation de Réseaux Interpénétrés de Polymères Hybrides : PCR39[®] /PMMA hybride

Tableau 9 : Tg du matériau hybride TiO ₂ -PMMA en fonction de la proportion massique de TiO ₂ introduite	123
Tableau 10 : Perte de masse lors de l'abrasion de la finition SR 494 selon la nature et la quantité de charges inorganiques incorporées	128
Tableau 11 : Tg, module de flexion et perte de masse après abrasion de matériau hybride PMMA-CaCO ₃ en fonction de la quantité de charge	128
Tableau 12 : Influence du rapport MPTS/NpSiO ₂ introduit sur les nanoparticules fonctionnalisées en milieu acide (pH=1-2).....	140
Tableau 13 : Taux de greffage du MPTS sur les nanoparticules en fonction du rapport R	141
Tableau 14 : Résultats des mesures de gonflements réalisés sur les réseaux de PMMA-SiO ₂	151

Annexe Chapitre 2

Tableau 15 : Valeurs des coordonnées colorimétriques à différents temps de vieillissement artificiel.....	210
Tableau 16 : Valeurs des coordonnées colorimétriques des RIPs PCR39 [®] /PMMA (50/50) en fonction du taux de réticulation du PMMA à différents temps de vieillissement artificiel	210

Partie Expérimentale

Tableau 17 : Liste des réactifs	214
---------------------------------------	-----

Résumé

Ces travaux de thèse se positionnent au cœur des problématiques du patrimoine et notamment de la conservation préventive des œuvres d'art. Pour apporter aux musées une solution à faible coût capable de répondre aux exigences fixées dans le cadre de la protection du patrimoine culturel, nous avons développé de nouveaux vitrages polymères permettant de protéger les œuvres sans en altérer leur perception par le public. Ces matériaux pourront, à terme, tenter de remplacer les vitrages de type poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), très largement utilisés, mais dont le principal inconvénient est sa grande sensibilité à la rayure et aux solvants de nettoyage.

Ces matériaux ont été synthétisés en combinant, en différentes proportions, deux polymères, le PMMA et le polycarbonate de CR39® (PCR39®) dans une architecture de réseaux interpénétrés de polymères (RIP). Cette association a permis d'obtenir des nouveaux matériaux transparents ($T\% > 95\%$) dont la résistance à la rayure et aux solvants est considérablement améliorée comparativement à celle du PMMA. Leurs vieillissements lors de leur exposition à la lumière (UV) artificielle ou naturelle ont été étudiés. Afin d'améliorer leurs propriétés d'anti-rayure, nous avons réticulé sélectivement la phase PMMA avec des nanoparticules de silice fonctionnalisées, ce qui conduit à la réalisation d'un nouveau RIP hybride. Enfin, dans l'optique d'obtenir un matériau intelligent, nous avons étudié la possibilité d'intégrer au sein même de ces vitrages, un capteur de rayonnements UV afin de pouvoir alerter de leur présence. Le PCR39® ayant les propriétés en adéquation avec le développement d'un tel capteur, nous avons ensuite cherché à augmenter la sensibilité du matériau. Pour cela, des composés fluorescents, organique, d'une part et inorganiques d'autre part (nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées soit au terbium soit à l'euporium) ont été intégrés au sein des RIPs.

Abstract

This work position itself on a primary issue of heritage and more precisely on the preventive conservation of artworks. To provide a low cost solution to museums, capable of meeting the requirements set for the cultural heritage protection, we have developed new polymer glazing to protect works without altering their perception by the public. These materials will eventually be able to replace poly(methyl methacrylate) (PMMA) glazing, which are widely used but have high sensitivity to scratching and cleaning solvents as main drawbacks.

These materials were synthesized by combining, with various proportions, two polymers, PMMA and polycarbonate of CR39® (PCR39®), into an interpenetrating polymer network (IPN) architecture. This association generated new transparent materials ($T\% > 95\%$) of which resistance toward scratching and solvents is considerably improved compared to PMMA's one. Their ageing have been studied when exposed to artificial or natural light (UV). To improve their scratch resistance, we selectively crosslinked the PMMA phase with functionalized silica nanoparticles, leading to the formation of a new hybrid IPN. Finally, in order to obtain a smart material, we studied the possibility of integrating within these glazing, a UV sensor to warn of their presence. The PCR39® having properties consistent with the development of such a sensor, we tried to increase the sensitivity of the material. For that purpose, first an organic fluorescent compounds, and secondly an inorganic one (gadolinium oxide nanoparticles doped with terbium or europium) were incorporated in the IPN.